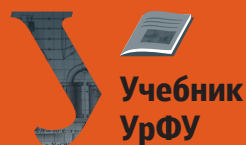




И. А. Павлова, К. Г. Земляной, Е. П. Фарафонтова

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебник



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

И. А. Павлова, К. Г. Земляной, Е. П. Фарафонтова

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебник

Рекомендован методическим советом
Уральского федерального университета
для студентов вуза, по направлению подготовки
18.03.01 — Химическая технология

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2020

УДК 54.01+541.7
ББК 24.58+24.239
П12

Серия «Учебник УрФУ» основана в 2017 году

Редакционная коллегия серии:

канд. техн. наук, доц. *Е. В. Вострецова*; канд. техн. наук, доц.
О. Ю. Корниенко; *И. Ю. Плотникова* (ответственный редактор серии)

Рецензенты:

лаборатория «Химии соединений редкоземельных элементов»
Института химии твердого тела УрО РАН (канд. хим. наук, завлабо-
раторией *В. Д. Журавлев*);

Э. Г. Вовкотруб, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории
твердооксидных топливных элементов Института высокотемператур-
ной электрохимии УрО РАН;

В. И. Рогозин, исполнит. директор ЗАО «Компания «Пиастрелла»,
почетный строитель РФ

Научный редактор — д-р. техн. наук, проф. *И. Д. Кащеев*

На обложке использовано изображение с сайта <http://kladempech.ru/mufelnaya-pech/>

Павлова, И. А.

П12 Основы технологии тугоплавких неметаллических и сили-
катных материалов : учебник / И. А. Павлова, К. Г. Земляной,
Е. П. Фарафонтова ; Мин-во науки и высш. обр. РФ. — Екате-
ринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2020. — 192 с. — (Учебник УрФУ).

ISBN 978-5-7996-3008-9

Учебник содержит четыре главы, в которых изложены основные процессы си-
ликатных технологий, основы технологий вяжущих материалов, стекла, керамики
и огнеупорных (теплоизоляционных) материалов.

Приведены основные понятия, классификация, способы получения тугоплавких
неметаллических и силикатных материалов. Описаны основные требования к сы-
рью, технологические стадии процесса производства и свойства готовых изделий.

Учебник предназначен для студентов образовательных организаций, обучаю-
щихся по направлению «Химическая технология», специализирующихся в области
технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, также может
быть использован специалистами, работающими в области силикатных производств.

Библиогр.: 39 назв. Рис. 59. Табл. 20.

УДК 54.01541.7
ББК 24.58+24.239

ISBN 978-5-7996-3008-9

© Уральский федеральный
университет, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Основные процессы силикатных технологий	6
1.1. Характеристика зернистых материалов	6
Форма частиц.....	7
Размер частиц	7
Насыпная плотность и пористость	9
1.2. Подготовка исходных материалов	11
Измельчение	11
Разделение по крупности порошков.....	15
Хранение порошков в бункерах	16
1.3. Дозирование.....	21
1.4. Смешение.....	22
1.5. Прессование и формование изделий на основе порошкообразных масс.....	24
1.6. Термическая обработка материалов.....	28
Сушка	28
Обжиг	31
1.7. Вопросы для самоконтроля	36
Глава 2. Технология минеральных вяжущих веществ	38
2.1. Воздушные вяжущие вещества.....	38
Производство строительного гипса.....	38
Производство воздушной строительной извести.....	45
2.2. Гидравлические вяжущие вещества	51
Производство цемента	52
2.3. Бетон	72
Основные свойства бетона.....	73
Коррозия бетона	74
2.4. Вопросы для самоконтроля	75
Глава 3. Основы технологии стекла	77
3.1. Строение стекол.....	77
3.2. Свойства стекол в расплавленном состоянии	79

3.3. Свойства стекол в твердом состоянии	83
3.4. Сырьевые материалы	89
Сырьевые материалы для ввода оксидов-стеклообразователей	90
Сырьевые материалы для ввода оксидов-модификаторов	91
Сырьевые материалы для ввода промежуточных оксидов	92
Использование горных пород и отходов производства	94
Вспомогательные материалы	94
3.5. Производство стекла.....	96
Приготовление шихты.....	96
Варка стекла.....	100
Формование стекла.....	104
Отжиг стекла.....	108
3.6. Вопросы для самоконтроля	109
Глава 4. Технология керамики и огнеупоров	110
4.1. Классификация.....	110
4.2. Сырьевые материалы для производства керамических изделий	111
Пластичные материалы	111
Непластичные (отошающие) материалы.....	126
Плавни	127
4.3. Технология производства строительного кирпича	127
Пластический способ	128
Полусухое прессование	131
4.4. Технология производства тонкой керамики	133
Сырьевые материалы для производства тонкой керамики.....	135
Технология приготовления керамических масс.....	136
Производство фарфоровых изделий.....	137
Производство керамических плиток	140
4.5. Технология огнеупорных материалов.....	144
Классификация огнеупоров.....	145
Природное сырье огнеупорной промышленности	146
Основные свойства огнеупоров	148
Кремнеземистые огнеупоры	154
Алюмосиликатные огнеупоры	161
Магнезиальные огнеупоры	172
Теплоизоляционные огнеупорные материалы.....	180
4.6. Вопросы для самоконтроля	186
Библиографический список.....	188

ВВЕДЕНИЕ

Производство изделий из керамики и стекла зародилось еще на заре цивилизации. Это было больше искусство, чем технология. Возраст изделий из обожженной глины, найденных в раскопках, — более 15 тыс. лет. Первые промышленные изделия из керамики появились, по мнению историков, в Египте более пяти тыс. лет назад. Стеклоделие возникло примерно в III–IV тысячелетии до н. э. Технология вяжущих материалов — гипса, а затем извести — датируется II–III тысячелетием до н. э.

Жизнь людей тесно связана с силикатными материалами, в основе их получения лежит самое распространенное сырье в природе. Содержание в земной коре кремнезема SiO_2 более 12 %, также он входит в состав алюмосиликатов, составляющих 75 % земной коры.

В природе насчитывается более 500 видов силикатов. Человек синтезировал большое количество искусственных материалов. Основными структурными элементами силикатов, кроме SiO_2 , являются оксиды алюминия, кальция, магния, натрия, калия, бора и др., в качестве сопутствующих — почти все элементы таблицы Менделеева. Содержание оксидов в силикатах варьируется от долей до десятков процентов (так, в кварцевом стекле может быть до 99,9 % SiO_2).

Общие свойства силикатных материалов: высокая механическая прочность, огнестойкость, химическая стойкость — объясняются высокой долей ковалентных связей и полимерным строением.

Силикатные материалы подразделяются на три большие группы: минеральные вяжущие вещества, керамика и стекло.

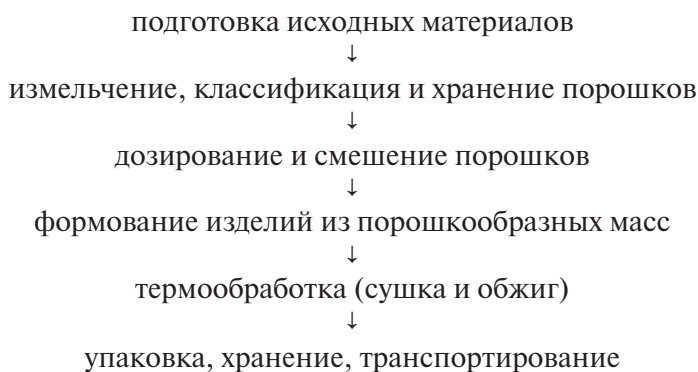
Без силикатных материалов невозможно представить нашу жизнь. Они занимают ведущее место в быту и строительстве, в самых разных областях техники. Производство силикатных материалов с каждым годом совершенствуется и развивается.

ГЛАВА 1. Основные процессы силикатных технологий

Основными задачами совершенствования любой технологии являются:

- снижение материалоемкости;
- внедрение энергосберегающих технологий;
- снижение затрат ручного труда, автоматизация, механизация;
- применение безотходных технологий, исключающих загрязнение окружающей среды.

Общая технологическая схема производства силикатных материалов включает следующие процессы:



1.1. Характеристика зернистых материалов

Зернистые материалы — дисперсная система, в которой твердые частицы соприкасаются между собой по незначительной части поверхности. Зернистые материалы в свободном состоянии образуют твер-

дые тела (конус) под действием силы тяжести. Признаком твердого тела является способность сохранять свою форму.

К основным свойствам зернистых материалов относят размер и форму частиц, гранулометрический состав, насыпную плотность, пористость, угол естественного откоса, удельную поверхность, поверхность контакта, гигроскопичность, склонность к слеживанию, электропроводность, реакционную способность.

Форма частиц

Продукты измельчения в зависимости от свойств материалов и типа агрегата для измельчения могут иметь различную форму, например, при измельчении стекла истиранием получают пластинчатые частицы, а при раздавливании — игольчатые.

Волокнистыми, или игольчатыми, частицами считают те частицы, у которых длина во много раз превосходит ширину и толщину. К плоским частицам относятся пластинки, листочки, таблички. У них значение толщины и длины превышает значение ширины. Изометричными считаются частицы с приблизительно одинаковыми значениями размерных параметров.

Размер частиц

Частицы зернистого материала имеют неправильную геометрическую форму, и их размеры не могут быть точно определены. Для характеристики размера частиц используют понятие эквивалентного диаметра $d_{\text{экв}}$ (среднеарифметическое или среднегеометрическое трех размеров):

$$d_{\text{экв}} = \frac{l + b + h}{3} \text{ или } d_{\text{экв}} = \sqrt[3]{lbh}.$$

Точность таких расчетов зависит от отношения $\frac{d_{\text{max}}}{d_{\text{min}}}$.

В случае, если $\frac{d_{\text{max}}}{d_{\text{min}}} \leq 1,5$, эквивалентный диаметр определяется

по формуле Андреасена как $d_{\text{э}} = \sqrt[3]{\frac{2d_{\text{max}}^2 \cdot d_{\text{min}}^2}{d_{\text{max}} + d_{\text{min}}}}$.

При отношении диаметров $\frac{d_{\max}}{d_{\min}} > 1,5$ значение $d_{\text{экс}}$ определяют статистическим методом. Составляют дискретный ряд фракций $d_1, d_2, d_3 \dots d_i$, им соответствуют определенные вероятности $p_1, p_2, p_3 \dots p_i$. Если эта разница слишком велика, тогда этот ряд фракций заменяют рядом классов $x_1, x_2, x_3 \dots x_i$. Тогда $x = \frac{d_1 + d_2 + d_3}{3}$.

На практике размер частиц всех форм принимают по размеру отверстия сита, через которые проходят порошки. С помощью сит выделяют порошок, частицы которого имеют известные пределы крупности (верхний и нижний). Такой порошок называют *фракцией* (например, фракция 1,0–0,5 мм). Иногда фракцию характеризуют верхним или нижним пределом (например, более 2,0 мм или менее 0,5 мм).

Содержание в порошке различных фракций называют *зерновым*, или *гранулометрическим*, составом. Такой состав представляется в виде таблицы или суммарной кривой распределения, табл. 1.

Зерновой, или гранулометрический, состав продукта помола принято характеризовать помольной характеристикой. *Суммарный выход продукта* — это сумма всех фракций выше (крупнее) заданной, рис. 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав материала

Фракция, мм	более 5	5–3	3–1	1–0,5	0,5–0,2	менее 0,2
Количество фракции, %	4,0	8,3	10,2	36,5	17,2	23,8
Суммарный выход верхнего продукта, %	4,0	12,3	22,5	59,0	76,2	100,0

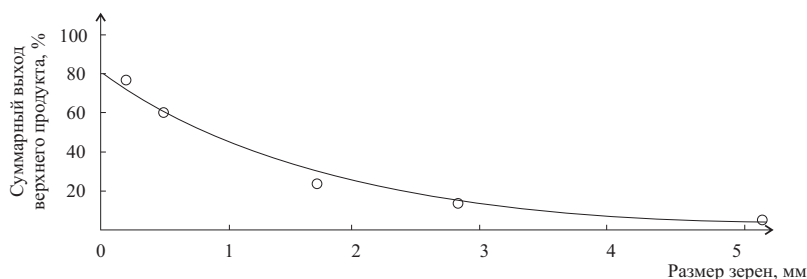


Рис. 1. Кривая распределения материала по размеру зерен

Насыпная плотность и пористость

Насыпная плотность — масса зернистого материала в единице занимаемого объема. Насыпная плотность, как правило, уменьшается по мере измельчения частиц.

Безразмерная величина, характеризующая объемную долю, занятую твердой фазой, называется *коэффициентом упаковки*, или *относительной плотностью*. Определить коэффициент упаковки можно по формуле

$$K_{\text{уп}} = \frac{\rho_{\text{нас}}}{\rho_{\text{ист}}}(1 - W),$$

где W — влажность, в долях единицы.

Поры находятся между частицами, сообщаются между собой и выходят на поверхность. Поры бывают открытые и закрытые. Общую пористость материала можно определить по формуле

$$P_{\text{общ}} = (1 - K_{\text{уп}}) \cdot 100 \, \%. \quad .$$

Угол естественного откоса — внутренний угол конуса, образуемый линией естественного откоса с горизонтальной плоскостью, рис. 2.

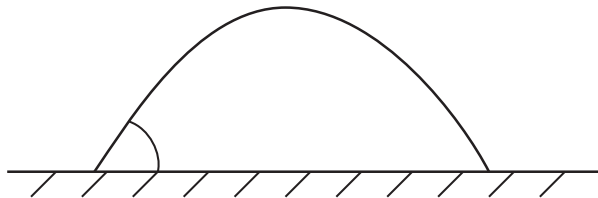


Рис. 2. Угол естественного откоса

Угол естественного откоса зависит от сил трения, возникающих при перемещении частиц относительно друг друга, и сил сцепления между ними. С уменьшением размера частиц и увеличением сил сцепления угол естественного откоса увеличивается.

Удельная поверхность — поверхность всех частиц материала в единице объема (S_V) или массы (S_g). Эти величины связаны между собой выражением

$$S_V = \rho_{\text{каж}} \cdot S_g.$$

Единицей измерения S_g является $\text{см}^2/\text{г}$ или $\text{м}^2/\text{г}$, а S_V — $\text{см}^2/\text{см}^3$.

Удельная поверхность может быть измерена прямым методом или рассчитана на основе данных о гранулометрическом составе по формуле

$$S = \frac{600}{\rho} \sum_{d_{\min}}^{d_{\max}} \frac{\Delta Q}{d_{\text{cp}}},$$

где Q — содержание частиц (%);

ρ — плотность материала (г/см³);

d — размер фракции (мкм);

S — удельная поверхность (см²/г).

При этом принимают, что все частицы имеют форму шара.

Различают два вида удельной поверхности пористых и порошковых тел: внешнюю и полную. Под внешней понимают суммарную поверхность частиц, а под полной — внешнюю и поверхность открытых пор внутри частиц.

Между расчетными величинами удельной поверхности и средне-поверхностного размера (диаметра) существует зависимость (для монофракционных порошков — внешняя удельная поверхность), см²/г:

$$S_g = \frac{6}{\rho \cdot l},$$

где ρ — плотность, г/см³;

l — длина ребра куба (размер частицы порошка), см.

Для изделий внешняя поверхность пор (при условии цилиндрической модели пор) составляет:

$$S_v = \frac{2\mu}{r},$$

где ϵ — пористость в долях единицы;

r — размер пор.

Удельную поверхность определяют с помощью приборов, измеряющих воздухопроницаемость порошков или количество вещества (обычно азота), адсорбированного на поверхности твердых частиц в виде мономолекулярного слоя. Методом воздухопроницаемости определяют только внешнюю поверхность частиц без учета «микрошероховатости» поверхности внутричастичных открытых пор.

Внешнюю удельную поверхность определяют методом воздухопроницаемости слоя уплотненного порошка на пневматических пористометрах. Метод основан на законе Пуазейля, согласно которому объем жидкости или газа V , проходящий через капилляр радиусом r

и длиной l , при перепаде давления H (обусловленном сопротивлением среды) за время τ зависит от вязкости газа η (или жидкости)

$$V = \frac{\pi r^4 H \tau}{8 \eta l}.$$

1.2. Подготовка исходных материалов

Все операции, связанные с добычей полезных ископаемых, называются горными работами. Производятся они открытым и подземным способом, в силикатных технологиях добыча идет обычно открытым способом. Керамические и цементные заводы располагают, как правило, около месторождений, а стекольные — ближе к потребителю. Для доставки сырья используют автомобильный (в условиях сложного рельефа, небольших объемов перевозок, на небольшие расстояния), железнодорожный (когда расстояния и объемы перевозок значительны), воздушно-канатные дороги (в условиях пересеченной местности), ленточные транспортеры и гидротранспорт.

Подготовка сырья включает усреднение, обогащение и иногда термообработку. Предприятиям, производящим силикатные материалы, выгодно приобретать сырье с постоянным химическим, минеральным, гранулометрическим составом. Целесообразно готовить сырье на специализированных предприятиях — дробильно-обогачительных фабриках.

Измельчение

В технологическом процессе задача измельчения состоит в том, чтобы превратить крупные куски исходного или обожженного сырья в мелкие и в весьма мелкие зерна. Способность материала к измельчению оценивается коэффициентом размолоспособности $K_{\text{разм}}$, который определяется опытным путем. Этот показатель позволяет определить производительность помольной машины при измельчении различных по свойствам материалов. Коэффициент размолоспособности зависит не только от прочности и твердости, но и от однородности, вязкости, трещиноватости, пластичности и других параметров.

Степень измельчения n , т.е. средний диаметр частиц до измельчения (D) к диаметру частиц после измельчения (d), можно определить по формуле $n = \frac{D}{d}$.

Поскольку разным степеням измельчения соответствуют различные условия процесса измельчения, то требуются и различные машины для измельчения. Измельчение материалов рационально производить по стадиям (табл. 2).

Таблица 2

Условия процесса измельчения

Показатель	Стадия измельчения			
	Крупное дробление	Среднее дробление	Средний помол	Тонкий помол
Размер кусков, мм	1000–100	150–10	10–0,1	Менее 0,1
Степень измельчения	10	15	30–100	Более 100

Дробление и помол осуществляются путем раздавливания, удара, изгиба, истирания, раскалывания, разрезания или комбинацией этих способов.

Для прочных и хрупких материалов при крупном и среднем дроблении эффективны раздавливание, изгиб, раскалывание и удар (дробилки), для вязких и пластичных — разрезание (стругачи, валки, тонвольфы).

При тонком помоле для прочных и хрупких материалов эффективны удар в сочетании с истиранием (шаровая мельница), а для мягких и вязких — удар (молотковая дробилка).

Сущность процесса измельчения заключается в разрыве поверхностного слоя материала, связь частиц которого определяется поверхностной энергией, и в разъединении внутренних частиц, связанных между собой объемными силами сцепления. В зависимости от условий измельчения экспериментально подтверждается справедливость уравнения Риттенгера для случаев более тонкого измельчения, уравнения Кирпичева — Кика для случая более крупного измельчения.

Работа A , затрачиваемая на измельчение материала при крупном и среднем дроблении, равна

$$A = \frac{F \cdot f}{2},$$

где F — сила, деформирующая материал ($F = \sigma_{сж} \cdot S$, где S — площадь поперечного сечения материала);

f — деформация.

По закону Гука деформация при сжатии составляет

$$f = \frac{F \cdot L}{S \cdot E},$$

где L — длина куска материала;

E — модуль упругости.

Подставляя выражения, получим уравнение по закону Кирпичева — Кика

$$A_{др} = \frac{\sigma_{сж}^2 \cdot S \cdot L}{2E} = \frac{\sigma_{сж}^2 \cdot V}{2E} = k_K \cdot V,$$

где V — объем куска дробленого материала.

Таким образом, работа измельчения (дробления) пропорциональна объему измельчаемого материала.

Тонкое измельчение приводит к раскрытию громадной поверхности материала, обладающей соответственной поверхностной энергией, зависящей от поверхностного натяжения измельчаемого твердого тела, поэтому работа при помоле, согласно уравнению Риттингера, пропорциональна вновь полученной поверхности ΔS :

$$A_{пом} = k_P \cdot \Delta S,$$

где k_P — постоянная Риттингера, учитывающая затраты энергии как на создание новых поверхностей, так и на аморфизацию приповерхностного слоя (коэффициент, зависящий от поверхностного натяжения измельчаемого материала и учитывающий все потери).

По существу, работа разрушения твердого тела складывается из работы упругих и пластических деформаций в объеме тела ΔV и работы образования свободной поверхностной энергии вновь образовавшейся поверхности ΔS . Таким образом, по Ребиндеру,

$$A_{изм} = k_K \cdot \Delta V + k_P \cdot \Delta S.$$

Кинетика измельчения. Существует уравнение кинетики уменьшения содержания крупного класса при размоле в шаровой мельнице периодического действия:

$$R_t = R_0 \cdot e^{-k_t \tau^m},$$

где R_t — содержание крупной фракции в материале через время τ ;

R_0 — содержание крупной фракции в исходном материале;

k — коэффициент, характеризующий интенсивность (скорость) измельчения;

m — коэффициент, характеризующий изменение интенсивности измельчения во времени (если относительная скорость измельчения не изменяется, то $m = 1$, если увеличивается, то $m > 1$, и если уменьшается, то $m < 1$).

Величина k определяется преимущественно предельной крупностью измельчения — при утончении помола k уменьшается. Параметр m зависит главным образом от свойств измельчаемого материала и характеристики измельчающей шаровой нагрузки.

Со временем интенсивность измельчения снижается:

- в процессе помола на поверхности частиц образуются нескомпенсированные заряды, отсюда агрегация частиц и налипание мелких частиц на мелющие тела и на броне плиты мельницы;
- с уменьшением размера частиц в материале становится все меньше дефектов, поэтому мелкие частицы прочнее крупных.

При тонком помоле следует соблюдать правило: не измельчать ничего лишнего, поскольку это затратно. Измельчение должно быть до такой степени, которая необходима для дальнейшей переработки. Частицы материала, достигшие заданного измельчения, должны быть удалены из машины.

В качестве технической характеристики кинетики измельчения для практических целей применяют коэффициент размолоспособности сырья:

$$M = \frac{q_m}{q_э},$$

где q_m и $q_э$ — удельная производительность мельницы по исследуемому материалу и по материалу, принятому за эталон, соответственно.

Тогда удельную производительность мельницы по материалу рассчитывают по формуле $q_m = \frac{P}{V\tau} \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{ч}} \right]$, где P — масса материала, кг,

V — объем мельницы, м^3 , τ — продолжительность помола до контрольной крупности, ч.

Существует два вида помола:

- по открытому циклу (однократное прохождение материала через мельницу, т. е. материал будет находиться в машине до тех пор, пока его размеры не достигнут заданного размера);

- по замкнутому циклу (продукт, выходящий из мельницы, разделяется на две части: частицы с размером крупнее заданных возвращаются в машину для повторного измельчения, а другая часть выводится из цикла помола).

Также выделяют стадийный помол, т. е. передачу недоизмельченных частиц в другой помольный агрегат.

Измельчение можно интенсифицировать применением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эти вещества обладают низкой поверхностной энергией, и если не образуют соединений с измельчаемым веществом, то общая поверхностная энергия системы снижается даже при малых концентрациях, т. к. ПАВ концентрируется в поверхностном слое. Действие ПАВ объясняется следующим:

- ПАВ проникают в микротрещины поверхностного слоя материала, снижают удельную поверхностную энергию твердого тела и, следовательно, его прочность;
- тончайшие пленки жидкости оказывают расклинивающее давление на стенки микротрещин.

К недостаткам применения ПАВ можно отнести агрегацию тонких частиц и износ мелющих тел (например, «напол» железа).

Вид ПАВ и его оптимальная концентрация подбираются опытным путем. Например, при введении 0,05 % сульфатно-спиртовой барды (ССБ) при помоле магнезита помол интенсифицируется на 50 %.

Разделение по крупности порошков

Разделение измельченных сырьевых материалов по крупности на фракции называют рассевом (фракционированием, классификацией, грохочением). Классификацию порошков проводят на ситах (грохотах) или в воздушных сепараторах. Качество отсева оценивается степенью извлечения ε :

$$\varepsilon = \frac{D}{D_{\text{исх}}}.$$

где D — количество данной фракции в нижнем продукте;

$D_{\text{исх}}$ — содержание данной фракции в исходном материале.

Эффективность классификации на механических ситах составляет 60–70 %, на вибрационных — 70–80 %. Наиболее эффективна воздушная классификация.

Проход частицы через отверстие сита зависит от размера частицы и отверстия (0,8 от размера отверстия — легкие частицы, больше — трудные), формы частицы (пластинчатые, как правило, рассеивать труднее, т. к. они поднимаются вверх), отверстия, толщины сита (высоты стенки), связей между частицами (слипание), скоростью перемещения материала по ситам (даже легкие частицы могут застрять в слое материала), толщины слоя материала, влажности материала и др.

Существует две схемы механического отсева:

- с последовательным выделением фракций от крупных к мелким (преимущество: по мере перехода материала на более мелкие сита крупность кусков уменьшается, что снижает износ силовых полотен, а точность сортировки повышается; недостаток: удаление мелких фракций происходит на последнем сите, вследствие чего рассев связан с пылевыведением);
- от мелких к крупным (данная схема исключает пылевыведение, но повышает износ сит, что, в свою очередь, приводит к снижению точности сортировки).

Для снижения пылевыведения можно применять мокрое грохочение. Но при определенной влажности материала затрудняется рассев мелких зерен из-за способности таких частиц слипаться в комочки. Также отверстия сит затягиваются тонкой пленкой воды, препятствующей прохождению зерен нижней фракции (для устранения такого эффекта используют нагрев, т. к. снижается вязкость воды). При увеличении влажности материала сверх некоторого предела подвижность зерен возрастает, поэтому кривые зависимости эффективности грохочения от влажности имеют минимумы. При благоприятных условиях производительность мокрого грохочения выше сухого в несколько раз.

Воздушная сепарация основана на способности твердых частиц витать в воздухе при определенной скорости воздушного потока и выпадать из воздушного потока при более низкой скорости. Воздушные сепараторы работают под разрежением, что обуславливает обеспыливание помещений помольных цехов.

Хранение порошков в бункерах

Бункеры представляют собой емкости большого объема с загрузочными и разгрузочными отверстиями, перекрываемыми задвижками. Бункеры предназначены для создания запаса готовых порошков, обе-

спечения равномерности питания машин и независимости их работы от предыдущих стадий технологического процесса при последовательном перемещении материала, а также для выполнения некоторых технологических операций (охлаждение, гидратация, вылеживание).

Высота и поперечный размер бункера примерно одинаковы. Вертикальные устройства такого же назначения, как и бункеры, в которых высота больше поперечного размера, называют силосами.

При проектировании бункеров нужно учитывать свойства материала: угол скольжения, который для силикатных материалов составляет примерно $23\text{--}25^\circ$, угол обрушения — $47\text{--}65^\circ$, угол естественного откоса — $30\text{--}45^\circ$. При неправильном проектировании формы и размера бункера возможны ситуации, и при которых материал не будет высыпаться из бункера (рис. 3, а), возникает мертвая зона (рис. 3, б).

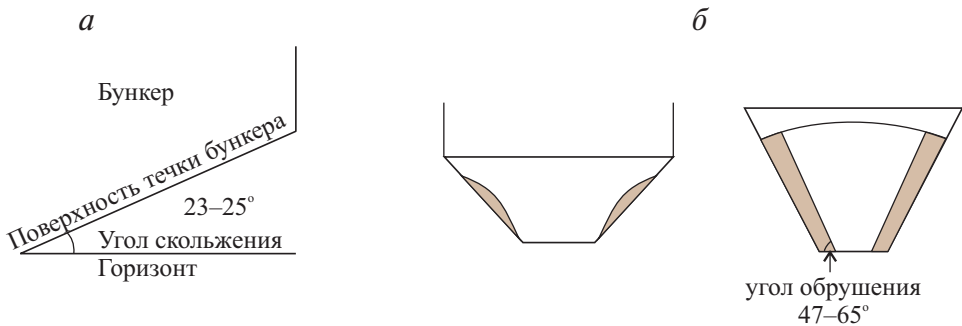


Рис. 3. Параметры сыпучих материалов, определяемые при проектировании бункеров

При конструировании бункера для обеспечения полного опорожнения его стенки следует располагать под углом, превышающим угол естественного откоса материала на $5\text{--}10^\circ$, при необходимости емкость бункера целесообразно увеличивать за счет увеличения его высоты.

При истечении материала из полностью заполненного бункера наблюдаются следующие стадии. Вначале выходит столб материала, расположенный непосредственно над выпускным отверстием по всей высоте бункера. Затем приходят в движение верхние слои материала, расположенные в центральной части бункера, и в середине бункера образуется воронка. Частицы материала, соприкасающиеся с наклонными стенками, приходят в движение только тогда, когда они оказываются на поверхности воронки, образовавшейся при истечении

материала, и угол воронки становится несколько больше угла естественного откоса. В последнюю очередь вытекает материал, расположенный у стенок в нижней части, частицы материала, непосредственно окружающие выпускное отверстие, до последнего момента остаются в покое.

При хранении порошков в бункерах возможны два типа нежелательных явлений: расфракционирование и слеживание. *Расфракционирование* (раздельное истечение крупных и мелких фракций) обусловлено разной текучестью частиц. Для устранения расфракционирования в бункерах хранят узкие фракции порошков. *Слеживание* происходит от давления вышележащих слоев и вследствие некоторых физико-химических процессов, происходящих в материале (например, связывание отдельных частиц за счет поведения воды в тонких капиллярах с последующим упрочнением сформированной структуры).

На склонность к слеживанию оказывает влияние влажность материала, размер частиц (т. к. число точек контакта между частицами увеличивается обратно пропорционально d^3 частиц, т. е. мелкие порошки слеживаются сильнее, поэтому порошки хранят в бункерах с вибрацией стенок), плотность укладки зерен (порошки лучше хранить в бункерах по фракциям: монофракционные порошки меньше слеживаются, чем полифракционные), габаритные размеры бункера (бункера не следует делать большими).

К последствиям слеживаемости относятся: сводообразование, зависание порошков, несплошное истечение. На стадии проектирования для предупреждения зависания угол наклонной части бункера делают несколько больше угла естественного откоса. Также можно одну из стенок делать отвесной, стенки бункеров покрыть антифрикционными покрытиями, устроить внутренние перегородки в верхней части (до конической), установить вибраторы. Наилучшая форма бункера — коническая.

Зерновой состав порошков. Конечной целью измельчения и классификации является получение такого зернового состава, который бы обеспечил получение наиболее плотной укладки порошков в сырце. Плотность укладки сыпучих материалов при свободной засыпке зависит от формы, размера и состояния поверхности частиц.

Для изучения закономерности укладки зерна представляют сферическими. Используют понятие координационного числа (рис. 4) — характеристики, которая определяет число ближайших частиц в макро-

структуре материала. Свободно насыпанные шары (монофракция) дают пористость 45 %, если их утрясти, то 36 %, а при идеальной укладке пинцетом — 26 %.

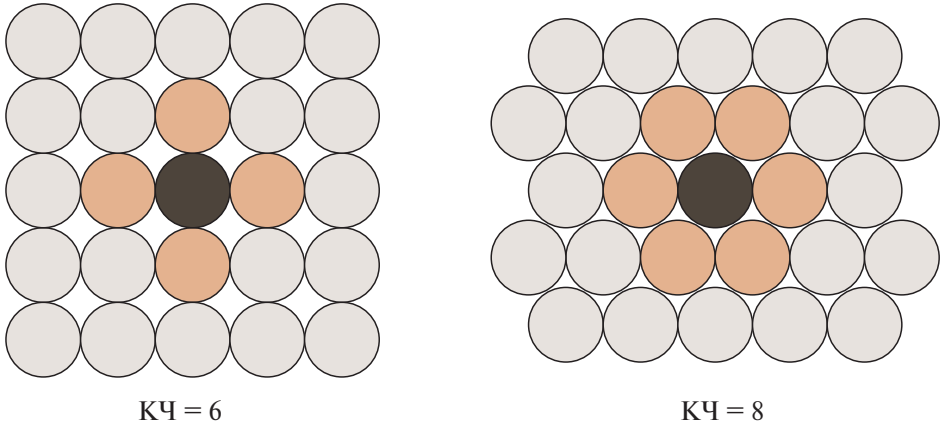


Рис. 4. Схема укладки шаров и определение координационного числа

При идеальной укладке шаров с учетом координационного числа можно получить следующую пористость: КЧ = 6, то $\Pi = 48\%$, КЧ = 8, то $\Pi = 32\%$, КЧ = 12, то $\Pi = 26\%$. При использовании монофракции невозможно достигнуть большей плотности. Необходимо введение второй фракции, частицы которой займут промежутки между частицами первой (рис. 5). Если частица больше размера поры первой фракции, то пористость увеличивается, частицы раздвигаются.

Условие идеальной укладки при использовании двух фракций (рис. 6):

$$(D + d)^2 = 2D^2 \Rightarrow d = D\sqrt{2} - D = D(\sqrt{2} - 1) = 0,41D.$$

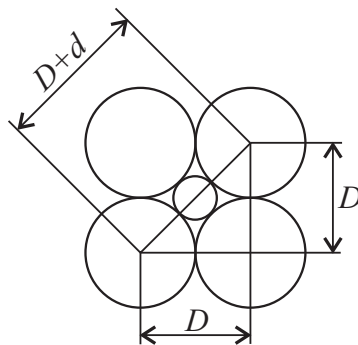


Рис. 5. Варианты укладки зерен при использовании двух фракций

В реальных условиях отношение должно составлять $D/d = 30-100$, но в таком случае тонкая фракция может вытекать. При использовании двух фракций возможно достижение пористости 14 %, при использовании трех фракций — 8–10 %. Наиболее плотная укладка достигается, если крупной фракции — 80 %, средней фракции — 5 %, а тонкой — 15 %. Средняя фракция выполняет функцию пробки, не позволяя вытекать мелким частицам. Такой состав не является технологичным, он не позволяет получить прессовку с четкими углами и гранями, т. к. происходит обрушение граней изделий. Обычно крупной фракции берут меньше, а средней и мелкой — больше (рис. 6).



$$\frac{\text{крупная}}{\text{мелкая}} = \frac{1}{1} + \text{средняя } (10-15) \%$$

Рис. 6. Рекомендуемое соотношение фракций

Зерновой состав масс рекомендуется подбирать по определенным формулам. Например, для периклазовых масс справедливо уравнение:

$$y = \left[\alpha + (1 - \alpha) \left(\frac{d_i}{D} \right)^n \right] \cdot 100,$$

где y — суммарный выход фракции размером менее d_i , %;

D — максимальный размер зерна в системе, мм;

α — коэффициент, зависящий от содержания наиболее тонких фракций ($\alpha = 0-0,4$);

n — коэффициент, характеризующий распределение узкой фракции внутри крупнозернистой составляющей ($n = 0,5-0,9$).

В табл. 3 приведена зависимость плотности упаковки частиц от их формы, откуда видно, что от формы частиц плотность упаковки зависит незначительно. Форма частиц влияет на прочность сцепления зерен. Например, поверхностью соприкосновения при контакте изометрических зерен является точка, а игольчатых или трубчатых частиц — прямая, пластинчатых и чешуйчатых — поверхность.

Таблица 3

**Зависимость плотности упаковки от формы частиц
и количества используемых фракций**

Форма частиц	Пористость при использовании, %	
	двух фракций	трех фракций
Изометричные шары	86	92
Неизометричные шары (игольчатые)	81	90

Свойства зернистых материалов недостаточно изучены, особенно их поверхность. На поверхности частиц концентрируются нескомпенсированные заряды, что имеет как преимущества, так и недостатки.

1.3. Дозирование

Дозированием является отмеривание (выдача) порции сырьевого материала. В зависимости от вида продукта могут использоваться разные способы дозирования и, соответственно, разные виды и конструкции дозаторов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. В зависимости от вида действия дозаторы подразделяются на дозаторы периодического (дискретного) действия и дозаторы непрерывного действия.

В промышленности дозаторы дискретного действия используют, как правило, в процессах, предусматривающих размещение оборудования на высоте, а дозаторы непрерывного действия применяют в процессах с горизонтальным размещением оборудования и конвейерной транспортировкой материала. Для дискретных дозаторов характерна конструкция бункерного типа, а для дозаторов непрерывного действия — бункерного и ленточного, рис. 7.

Более точным является дозирование по массе, хотя такие дозаторы по конструкции сложнее объемных. Точность дозирования зависит от постоянства зернового состава и влажности материала.

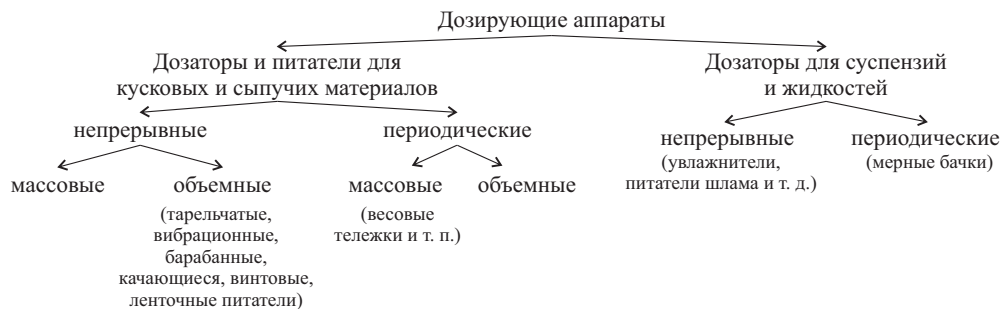


Рис. 7. Дозирующие аппараты

1.4. Смешение

Целью смешения является получение смеси, у которой все свойства равнозначны в отдельных (но не слишком малых) частях объема, и сохранение полученной однородности на некоторое время при последующих технологических операциях. Смесь сухих порошков называется *шихтой*. Увлажненная, готовая к формованию шихта — это *масса*.

Качество смеси сухих порошков определяют по насыпной плотности смеси. Расчетная насыпная плотность смеси определяется как

$$\rho = \frac{\sum n_i \rho_i}{\sum \frac{n_i}{\rho_i}},$$

где n — число смешиваемых компонентов (массовая доля),

ρ — насыпная плотность каждого из компонентов (или фракций).

В перемешиваемой смеси существует бесконечное разнообразие взаимного расположения частиц. Соотношение компонентов в произвольных точках — величина случайная, поэтому для оценки качества смешения используются методы математической статистики. Анализ смеси проводится по так называемому ключевому компоненту, смесь условно считается двухкомпонентной. При этом качество смешения можно оценить с помощью индекса смешения x :

— если концентрация ключевого компонента менее 50 %,

$$\text{то } x = \frac{c}{c_o} \cdot 100 \%,$$

– если более 50 %, то $x = \frac{100 - c}{100 - c_0} \cdot 100 \%$,

где c — содержание заданного компонента в смеси;

c_0 — заданное соотношение компонентов;

x — процент смешения;

m — число проб.

Чем x ближе к 100 %, тем качество смешения выше.

Более точно качество смешения определяется по коэффициенту неоднородности смеси:

$$V_c = \frac{\sigma \cdot 100}{\bar{c}} = \frac{100}{\bar{c}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}},$$

где σ — среднеквадратичное отклонение содержания ключевого компонента в пробе (по опыту);

\bar{c} — среднеарифметическое содержание ключевого компонента в пробе;

c_i — содержание ключевого компонента в i -й пробе;

n — число проб.

Качество смешения считают удовлетворительным при $V_c = 8-6\%$, хорошим — при $V_c = 6-4\%$ и очень хорошим при $V_c < 4\%$.

Качество и продолжительность смешения зависят от конструкции смесителя и циклограммы смешения (последовательность и продолжительность операций). Считается, что чем сложнее траектория движения частиц, тем лучше качество смешения и тем быстрее можно получить однородность смеси.

Примерная циклограмма смешения приведена на рис. 8.

Операция		Продолжительность, мин							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	Загрузка шамота	■							
2	Подача шликера		■						
3	Перемешивание		■	■					
4	Подача глины				■				
5	Перемешивание				■	■	■	■	
6	Выгрузка								■

Рис. 8. Циклограмма смешения шамотной массы

При неправильном подборе циклограммы даже в хорошем смесителе не удастся получить хорошей однородности смеси. Так, одним из правил является создание вокруг крупной частицы слоя из тонких частиц. Для этого крупные фракции увлажняют и затем подают тонкие. Если же увлажнить тонкий порошок, то он скомкуется, что затруднит получение однородной массы.

Достигнутая в смесителе равномерность распределения компонентов стабилизируется для последующих технологических операций с помощью капиллярных сил воды, введением ПАВ или механическим зацеплением частиц (катки смесителя проминают массу, образуя коржи). После механической стабилизации для разрыхления массу протирают через сито и отправляют на последующие технологические операции.

Наиболее трудно распределить небольшое количество добавки в виде порошка. Ее растворяют и вводят со связкой или применяют ступенчатое смешение. Добавку предварительно смешивают с тонкими порошками при соотношении, близком к 1 : 1, т. е. готовят матрицу, которую затем уже дозируют в остальную часть шихты.

1.5. Прессование и формование изделий на основе порошкообразных масс

Целью формования является придание пластичной или порошкообразной массе заданных форм и размеров. Изделие после прессования называется *полуфабрикатом* или *сырцом*.

В технологии керамики и огнеупоров применяют следующие основные способы формования изделий:

- полусухое прессование из масс с влажностью 3–8 % (применимо к малопластичным или совсем непластичным массам);
- пластическое формование из масс с влажностью 16–24 % (возможно формование только из масс, обладающих пластичностью);
- шликерное литье из масс с влажностью 32–45 % (из любой массы возможно получить шликер);
- литье из расплава.

Сущность полусухого прессования. В пресс-форму засыпается определенное количество слабо увлажненной порошкообразной массы (рис. 9, а), состоящей из зерен различной величины и формы, нахо-

дящихся в слабом контакте друг с другом за счет гравитационных сил и капиллярных сил связки). Затем масса в форме сжимается верхним пуансоном (рис. 9, б).

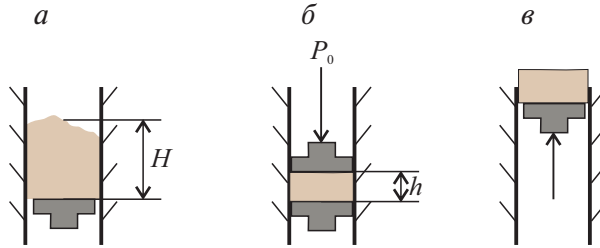


Рис. 9. Полусухое прессование

Прессовое давление может действовать на массу непрерывно (одноступенчатое прессование) или с паузой (ступенчатое прессование). Пауза способствует выравниванию давления по объему прессовки и удалению воздуха из прессуемой массы. После окончания прессования изделие выталкивается из пресс-формы (рис. 9, в) и цикл прессования заканчивается. В результате прессования увеличивается контактная поверхность между частицами и их сцепление, снижаются пористость и объем массы.

Коэффициент уплотнения $k_{\text{уп}}$ определяется как $k_{\text{уп}} = \frac{H}{h}$. Он зависит от гранулометрического состава масс, $k_{\text{уп}} = 1,2\text{--}2$ (2,5).

Полусухая масса состоит из твердой фазы — 45–50 %, жидкой — 3–8 % и газообразной — 40–45 % и зависит от зернового состава массы. В тонкодисперсных массах содержится больше воздуха, чем в крупнозернистых. Например, пресспорошок для формования керамической плитки, полученный в башенно-распылительном сушиле, состоит из твердой фазы 30–35 %, жидкой 4,5–6 % и газообразной — 60–65 %. Воздух находится не только между зернами, но и адсорбирован на поверхности частиц. При прессовании сжимается только газообразная фаза, твердая и жидкая фазы не сжимаются. После снятия давления газообразная фаза снова расширяется с появлением перепрессовочных трещин, поэтому целесообразно делать паузы при прессовании. Перепрессовочные трещины после формования могут не проявляться. Их наличие выявляется после стадии сушки или обжига.

Твердые компоненты при прессовании частично перераспределяются и переориентируются (широкие сечения располагаются параллельно плоскости прессования), т. е. возникает анизотропия структуры.

Жидкость участвует в передаче давления. Хотя в более увлажненных массах уплотнение идет при меньших давлениях, но удаляемая при сушке влага увеличивает пористость. Также жидкость ведет себя как упругое тело, т. е. после снятия давления ее объем восстанавливается, поэтому переувлажненные массы легко перепрессовываются.

Оптимальное давление прессования для получения сырца требуемой плотности определяется опытным путем. Оно зависит от состава массы, ее зернистости, влажности, от формы и размеров прессовки. Зависимость между пористостью прессовки и давлением прессования в интервале 10–200 МПа можно определить по уравнению А. С. Бережного (рис. 10):

$$\Pi = a - b \cdot \lg P,$$

где P — удельное давление прессования;

Π — истинная пористость,

a и b — постоянные константы.

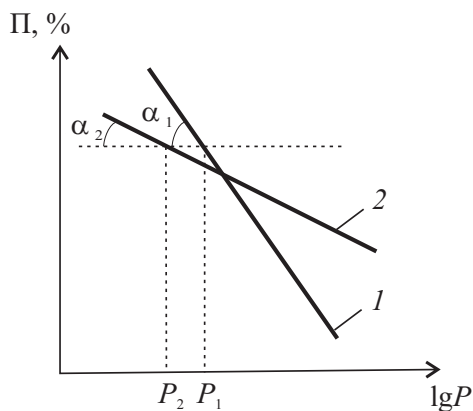


Рис. 10. Зависимость пористости прессовки от давления прессования:

1 — трудно формуемые массы, 2 — легко формуемые массы

Физический смысл коэффициентов a : если $P = 0$, то $\Pi = a$, коэффициент a характеризует пористость массы перед прессованием, ориентировочно составляет 50 %, для тонкодисперсных — около 65 %. Постоянная b отражает способность массы к прессованию ($\operatorname{tg} \alpha$, рис. 10), зависит от состава и реологических свойств массы, $b = 5\text{--}15$. Чем больше $\operatorname{tg} \alpha$, тем сложнее масса прессуется. Для достижения одного и того же значения пористости образцов для массы 1 необходимо приложить

большее давление прессования ($P_1 > P_2$), чем для массы 2 ($\operatorname{tg} \alpha_1 > \operatorname{tg} \alpha_2$). При более мелком зерновом составе повышаются значения обеих постоянных. Для получения сырца минимальной пористости при данном давлении находят опытным путем такой состав массы и способ ее переработки, при которых значение отношения a/b будет наименьшим (обычно равно 3–7). Если соотношение велико, то необходимы либо другие способы формования, либо введение добавки, либо ступенчатое прессование. Эффект уплотнения массы при прессовании значительно больше и дешевле, чем при обжиге.

По мере удаления от слоев, примыкающих к верхнему прессующему штампу, плотность прессования снижается. Это связано с потерями прилагаемого давления на трение и деформацию зерен прессуемого порошка. По Баландину, это изменение удельного давления прессования по толщине сырца определяется из уравнения:

$$p_h = p_0 e^{-k \frac{h}{R_r}},$$

где p_h — удельное давление на расстоянии h от прессующего штампа;

p_0 — удельное давление у поверхности прессующего штампа;

k — коэффициент, равный $k = f' \cdot \operatorname{tg}^2(45^\circ - \frac{\varphi}{2})$, f' — коэффициент

внешнего трения массы о стенки формы, φ — угол естественного откоса массы;

h — расстояние от прессующего штампа,

R_r — гидравлический радиус сечения сырца, равный S/Π , S — площадь сечения сырца, Π — периметр сырца.

Перепад давления по толщине сырца определяют по степени неоднородности сырца β как

$$\beta = \frac{p_h}{p_0} = e^{-k \frac{h}{R_r}}.$$

Максимальная однородность должна быть при $\beta = 1$, что практически недостижимо. Перепад давления может быть настолько велик, что пористость под верхним и нижним штампом может отличаться на 2–4 %. Для увеличения степени однородности изделия необходимо снижать коэффициент внешнего и внутреннего трения массы (использовать ПАВ, смазывать форму), увеличивать гидравлический радиус изделия или уменьшать высоту изделия, использовать двустороннее прессование.

1.6. Термическая обработка материалов

Сушка

Сушка — процесс удаления влаги из твердых пористых материалов путем испарения при температуре обычно ниже точки кипения.

Целью сушки является:

- придание сырцу или полуфабрикату прочности для обеспечения его сохранности при дальнейшем транспортировании в печи для обжига. Изделия пластического формования имеют прочность не более 0,05 МПа (после сушки 0,2–0,5 МПа), полусухого — 1,5–5 МПа (достаточно для погрузки изделий на печные вагоны);
- снижение содержания влаги до такого состояния, которое не влияет на работу печи при дальнейших технологических операциях.

В процессе сушки при внешнем обогреве изделий влага удаляется за счет внешней и внутренней диффузии. *Внешняя диффузия* — перемещение влаги с поверхности изделия в теплоноситель. *Внутренняя диффузия* — перемещение влаги по капиллярам из внутренних частей изделия к поверхности. Сушка считается эффективной, если скорость внешней диффузии примерно равна скорости внутренней диффузии.

Перемещение влаги в изделии вызвано градиентом концентраций ΔC . Влага с поверхности переходит в теплоноситель, влага с центральной части сырца переходит на поверхность. Влага будет перемещаться в сторону снижения градиента концентраций. Движение воды из центральных участков изделий к поверхности под влиянием градиента влажности называется *влажнопроводностью*.

При внешнем обогреве изделий во время сушки температура на поверхности выше, чем в центре $t_{\text{пов}} - t_{\text{ц}} = \Delta t$. Жидкость в капиллярах движется в направлении от участка с большей температурой в сторону с меньшей температурой. Движение воды по капиллярам под действием градиента температур — *термовлажнопроводность*.

При внешнем обогреве влажнопроводность и термовлажнопроводность имеют противоположные направления. Действительное направление движения влаги по капиллярам определяется алгебраической суммой этих потоков. При внешнем обогреве для снижения термовлажнопроводности Δt должно быть минимальным.

Физически процесс сушки сопровождается снижением влагосодержания и усадкой (линейной и объемной) материала:

$$y_v = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100,$$

где l_0 — расстояние между метками на свежесформованном образце, мм;
 l_1 — расстояние между метками на воздушно-сухом образце, мм.

Объемная усадка приблизительно в 3 раза больше линейной. Уменьшение размеров при сушке объясняется сближением твердых частиц при удалении физической влаги.

Схема изменений объема при сушке глинистых материалов приведена на рис. 11.

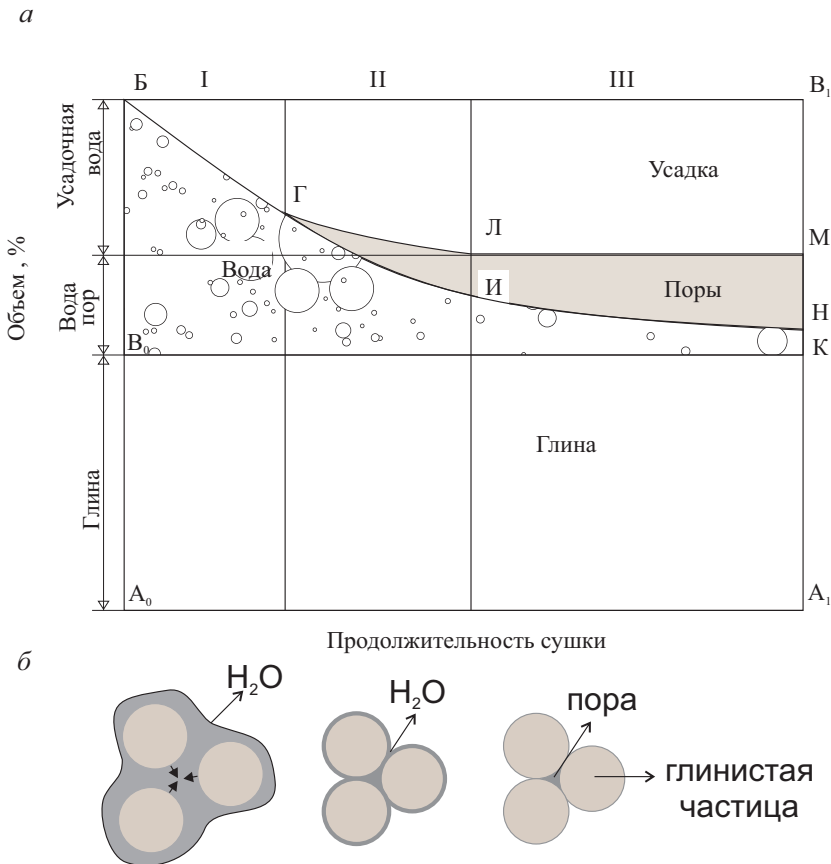


Рис. 11. Изменение объема при сушке глинистых материалов (диаграмма Берри):

a — диаграмма Берри; *б* — изменение объема при сушке глинистых материалов

На диаграмме выделяются три характерных стадии сушки:

- 1) начальная (уменьшение объема материала и снижение влажности происходит одновременно по линии БГ);
- 2) промежуточная (количество удаленной воды происходит по линии ГИ, а снижение объема — по линии ГЛ);
- 3) заключительная (удаление влаги, обычно начиная с влажности 8–13 %, удаляется только «вода пор» по линии ИН, и объемные изменения материала практически отсутствуют (кривая ЛМ), при этом величина объема пор соответствует линии МК, а остаточная влажность материала — линии НК).

Усадка происходит неравномерно для всего изделия, т. к. влажность в центральной и поверхностных зонах изменяется неодинаково. Следовательно, возникают внутренние местные напряжения, превышающие прочность, приводящие к деформации и образованию трещин. Для снижения напряжений в начальный период сушки влагу следует удалять медленно, а в дальнейшем можно интенсивно, т. к. усадка не происходит.

Чем меньше усадка, тем меньше склонность материала к образованию трещин, которая для глин определяется коэффициентом чувствительности к сушке по З. А. Носовой:

$$K_{\text{ч}} = \frac{V_{\text{с}}}{V_{\text{пор}}},$$

где $V_{\text{с}}$ — объемная усадка образца при сушке, см³;

$V_{\text{пор}}$ — объем пор в высушенном образце, см³.

Чем больше $K_{\text{ч}}$, тем восприимчивее глина к сушке. Если $K_{\text{ч}} < 1$, то глина малочувствительная, при $K_{\text{ч}} = 1–1,5$ — среднечувствительная, при $K_{\text{ч}} > 1,5$ — высокочувствительная.

Существуют следующие способы сушки:

- *конвективная* сушка проводится в сушилках непрерывного (туннельные, конвейерные) или периодического (камерные) действия воздушным или газовым теплоносителем. Осуществляется при внешнем обогреве изделия. При сушке влажных и крупногабаритных изделий является нежелательной.
- *радиационная* сушка осуществляется излучением от нагревающей поверхности, используются конвейерные сушилки. Применяют инфракрасное излучение.
- *акустическая* сушка. Ультразвуковые колебания (16–17 тыс. Гц) подводят к поверхности изделия, что приводит к ускорению удаления влаги с поверхности.

- сушка *токами промышленной частоты* (50 Гц). Изделие прогревается от внутренних частей к наружным, следовательно, термовлагодупроводность не мешает сушке.
- сушка *токами высокой частоты* (более 10^7 Гц). Прогрев изделия осуществляется от внутренних частиц к внешним. Изделие помещают между пластинами конденсатора, при этом к его поверхности ничего не подводится. Влагодупроводность и термовлагодупроводность совпадают по направлению. Такой способ сушки ускоряет процесс в 25 раз.

Обжиг

Завершающей стадией производства многих силикатных материалов является *обжиг* — одна из самых энергоемких операций. При обжиге происходят сложные физико-химические превращения. Полнота их протекания зависит от температуры обжига, продолжительности выдержки, скорости нагрева и охлаждения, газовой среды при обжиге.

Температура обжига обычно составляет $t_{\text{обж}} = (0,2 \div 0,8)t_{\text{пл}}$ и должна обеспечивать необходимую степень спекания материала, завершение всех физико-химических процессов, заданный состав и свойства продукта. Скорость нагрева и охлаждения при обжиге должна выбираться с учетом процессов, обуславливающих объемные изменения и выделение газов в данном температурном интервале. Основная задача обжига — нагреть изделие до заданной температуры, не допустив появления трещин и разрушения. Выдержка при конечной температуре должна обеспечить завершение всех физико-химических процессов, обеспечивающих формирование заданной структуры и свойств материала (изделия). Процесс обжига состоит из трех стадий: 1) нагрев материала (изделия); 2) выдержка (собственно обжиг); 3) охлаждение.

Основной процесс, происходящий при обжиге — *спекание* — это самопроизвольный процесс, происходящий при температуре ниже температуры плавления материала в направлении снижения свободной энергии системы. С технологической точки зрения назначение спекания — получение прочного, малопористого (почти беспористого) камневидного тела из свободно насыпанной или предварительно спрессованной массы при воздействии высоких температур. В технологическом отношении спекание характеризуется, по Бережному, обобщенным коэффициентом спекания Z :

Фактор спекания Z определяется по уравнению Бережного:

$$Z = C_1 \frac{\Pi_1 - \Pi_2}{\Pi_1} + C_2 \frac{P_2 - P_1}{P_1},$$

где $\frac{\Pi_1 - \Pi_2}{\Pi_1}$ — относительное изменение пористости;

$\frac{P_2 - P_1}{P_1}$ — относительное изменение прочности,

C_1 и C_2 — коэффициенты. Уравнение имеет лишь феноменологическое значение, т. к. C_1 и C_2 не известны.

Спекание обычно всегда сопровождается снижением пористости и повышением прочности. При производстве теплоизоляционных материалов снижение пористости необязательно, но повышение прочности обязательно всегда.

В зависимости от характера взаимодействия компонента и условия протекания процесса механизма переноса вещества при спекании различают жидкофазное (с участием жидкой фазы) и твердофазное спекание (без участия расплава).

Жидкофазное спекание — менее энергоемкий процесс в связи с использованием меньших температур обжига при прочих равных условиях в сравнении с твердофазным спеканием. Твердофазное спекание идет при большей температуре, без участия расплава, за счет диффузионных процессов.

Различные компоненты массы имеют различные температуры плавления. Образующаяся жидкая фаза на контакте твердых частиц распространяется по поверхности твердой фазы по двум механизмам: поверхностной диффузии и растекания. Спекание идет лучше, когда твердые частицы растворяются в жидкой фазе, а жидкая фаза имеет малую вязкость. При некотором количестве жидкой фазы вокруг твердых частиц возникает жидкая манжета. Между твердыми частицами и манжетой возникают капиллярные силы. Происходит сближение твердых частиц, и поры заполняются расплавом. В жидкой фазе происходят процессы растворения и кристаллизации новообразований из расплава.

При твердофазном спекании уплотнение и упрочнение материала протекают в отсутствие жидкой фазы или при незначительном ее содержании. Свободная поверхностная энергия при твердофазном спекании уменьшается в результате образования и последующего увеличения общей межфазной поверхности между отдельными частицами

в пористом кристаллическом теле, что сопровождается возникновением так называемой «шейки». Это может происходить по одному из следующих механизмов: вязкое течение, объемная диффузия, поверхностная диффузия и испарение — конденсация. Поверхностная диффузия характеризуется небольшой энергией активации и протекает при сравнительно низких температурах, в то время как объемная диффузия интенсивно протекает при более высоких температурах. Поверхностная диффузия и испарение — конденсация — изменяют физические свойства спекающего пористого тела, зависящие от состояния контактов между зернами — прочностные, электрические и др. Уплотнение при спекании может осуществляться при механизме вязкого течения или объемной диффузии.

Сущность спекания вне зависимости от состава фаз разделяется на следующие стадии:

- 1) припекание, где развиваются контакты между частицами, но границы частиц зерен сохраняются (рис. 12, *а*);
- 2) спекание — основная стадия — обособление «фазы вещества» и «фазы пустоты», частицы сливаются между собой, но замкнутых пор еще не образуется, происходит локальное спекание (рис. 12, *б*);
- 3) продолжение спекания, дробление «фазы пустоты» — образование замкнутых закрытых пор (рис. 12, *в*);
- 4) удаление закрытых пор за счет диффузионных процессов, образование малопористого и беспористого материала;
- 5) образование структуры термодинамически устойчивого распределения конденсированных фаз.

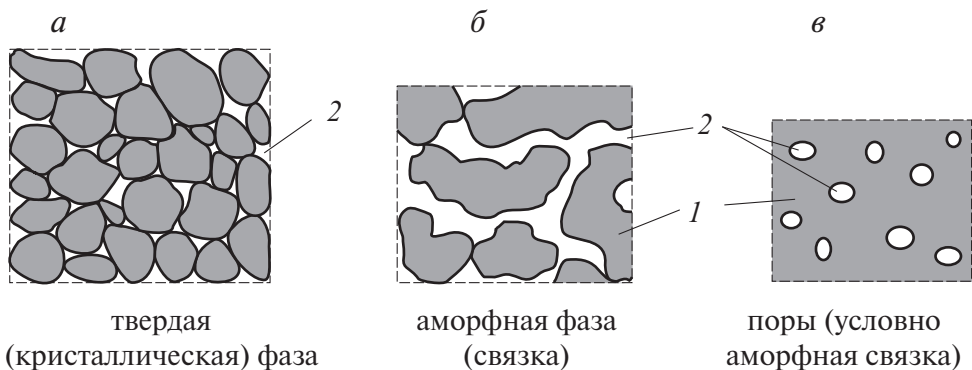


Рис. 12. Стадии процесса спекания:

а — припекание; *б* — спекание; *в* — образование закрытых пор и их зарастание;
1 — твердая фаза; 2 — поры

Структура материала после спекания характеризуется наличием твердой фазы и пор. Твердую фазу, состоящую из более или менее крупных зерен, называют заполнителем. Другую часть твердой фазы, состоящую из условно аморфной фазы, называют связкой. Для процесса спекания необходима свободная энергия системы. Крупные частицы не спекаются. Необходимо какое-либо количество тонкодисперсной фазы, характеризующейся избытком свободной энергии, которая при спекании связывает крупные частицы между собой. В ней происходят диффузионные процессы.

Образующиеся поры при спекании могут быть открытыми и закрытыми. Открытые поры сообщаются с внешней средой. В свою очередь открытые поры могут быть проницаемыми и непроницаемыми для жидкостей. Закрытые поры не имеют выхода на поверхность. *Оценку степени спекания* проводят по величине плотности, водопоглощения и пористости.

Истинная плотность — масса единицы объема абсолютно плотного материала без учета пор. Является физической константой материала и зависит от химического состава, строения структурных элементов и плотности упаковки атомов в них.

$$\rho_{\text{ист}} = \frac{m}{V},$$

где m — масса абсолютно плотного материала, кг;

V — объем абсолютно плотного материала, м^3 .

Кажущаяся плотность — отношение массы материала ко всему занимаемому им объему, включая поры. Учитывает структуру и поры, часть объема может быть занята порами.

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_0 \cdot \gamma_{\text{ж}}}{m_1 - m_2},$$

где m_0 — масса сухого образца, г;

m_1 — масса насыщенного образца, взвешенного на воздухе, г;

m_2 — масса насыщенного образца, взвешенного в жидкости, г;

$\gamma_{\text{ж}}$ — плотность насыщающей жидкости, г/см^3 .

Относительная плотность $\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}}$ всегда меньше 1. Чем она бли-

же к 1, тем более полно произошло спекание.

Водопоглощение — способность материала поглощать влагу и удерживать ее в своих порах. Отношение массы воды, поглощенной образцом (открытые поры), к массе сухого образца:

$$B = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100,$$

где m_0 — масса сухого образца, г;

m_1 — масса насыщенного образца, взвешенного на воздухе, г.

Открытая пористость может быть выражена через значения кажущейся плотности и водопоглощения: $P_{\text{откр}} = \rho_{\text{каж}} \cdot B$.

Водопоглощение определяют методом насыщения образцов водой при кипячении, вакуумировании или выдержкой образцов в воде в течение 48 ч.

Общая пористость определяется как сумма открытой и закрытой пористости: $P_{\text{общ}} = P_{\text{откр}} + P_{\text{закр}}$, где $P_{\text{откр}} = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{обр}}} \cdot 100 = \frac{m_1 - m_0}{m_1 - m_2} \cdot 100, \%$.

Термообработку материалов проводят в печах. Промышленные печи классифицируют по следующим признакам:

по назначению:

- для обжига кусковых и сыпучих материалов;
- формованных изделий;
- получения расплавов;

по режиму работы:

- периодические;
- непрерывного действия;

по конструкции:

- вращающиеся;
- шахтные;
- туннельные;
- камерные;
- щелевые (конвейерные);
- горшковые и ванные.

по способу теплообмена:

- прямого огня, когда материал контактирует с пламенными газами;
- муфельные (радиационные), когда тепло пламенных газов передается материалу через промежуточную стенку (муфель).

1.7. Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте краткую принципиальную схему производства силикатных материалов.
2. Перечислите основные характеристики зерновых материалов.
3. Охарактеризуйте общую схему подготовки сырьевых материалов.
4. Приведите примеры способов разделения порошкообразных материалов по крупности.
5. Как определить качество отсева?
6. Какие параметры сыпучих материалов необходимо принимать во внимание при проектировании бункеров?
7. Что такое слеживание сыпучих материалов, и как его избежать?
8. Что такое расфракционирование сыпучих материалов? Приведите способы его устранения.
9. Какие последствия возникают при слеживании зернистых материалов?
10. Какие последствия возникают при расфракционировании?
11. Что такое фракция порошка?
12. Перечислите способы дозирования сырьевых материалов.
13. Как влияет последовательность подачи материалов при смешении масс?
14. Назовите способы определения качества смешения материалов.
15. Какие существуют способы введения в массу добавки в небольшом количестве?
16. Перечислите основные способы формования.
17. С какой целью применяют двухстороннее прессование?
18. С какой целью применяют ступенчатое прессование?
19. Как избежать образования перепрессовочных трещин?
20. Какова роль процессов сушки в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов?
21. Какую роль играет скорость сушки заготовок после формования?
22. Как влияет способ формования изделий на их сушку?
23. Перечислите способы сушки изделий.
24. Какую роль играет обжиг?

25. Назовите основные процессы, происходящие при обжиге.
26. Перечислите основные стадии спекания.
27. Как определяют степень спекания?
28. В чем различие между истинной плотностью и кажущейся плотностью?
29. В чем различие между пористостью и водопоглощением?
30. Какие печи применяют для обжига кусковых материалов, а какие — для обжига изделий?
31. Приведите классификацию обжиговых печей.
32. Зависит ли плотность упаковки частиц от формы частиц и количества используемых фракций?

ГЛАВА 2. Технология минеральных вяжущих веществ

Минеральные вяжущие вещества — это порошкообразные материалы, способные при взаимодействии с водой образовывать пластичное тесто, которое под влиянием физико-химических процессов постепенно затвердевает и приобретает структуру и прочность камня. Эта группа вяжущих веществ разделяется на воздушные (ВВВ) и гидравлические (ГВВ).

2.1. Воздушные вяжущие вещества

К ВВВ относятся воздушная строительная известь, гипсовые вяжущие, магнезиальный цемент и др.

Воздушные способны твердеть и сохранять прочность только на воздухе, поэтому их применяют в наземных сооружениях, не подвергающихся воздействию воды. Гидравлические вяжущие после схватывания и предварительного отвердевания в воздушной среде могут продолжать твердеть, сохранять и наращивать прочность как на воздухе, так и в воде.

Производство строительного гипса

Сырьевым материалом для производства гипсового вяжущего служит гипсовый камень ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или ангидрит (CaSO_4), отходы химических производств: фосфогипс, фторогипс, борогипс, титаногипс, содержащие в своем составе до 95–98 % двуводного гипса. Ко-

личество отходов химической промышленности возрастает с каждым годом, и его использование для производства вяжущих веществ является актуальной задачей современного производства. Плотность гипсового камня составляет 2,2–2,4 г/см³, ангидрита — около 2,5. Твердость по шкале Мооса — 2. Получение гипсовых вяжущих основано на способности двуводрата полностью или частично дегидратироваться при повышении температуры. Реакция начинается при 65–70 °С.

В зависимости от условий дегидратации (рис. 13) можно получить две модификации полуводного гипса α - или β -модификации. Если вода из двуводрата выделяется в жидком состоянии, то образуется α -модификация, а если в парообразном — то β -модификация. При дегидратации гипса в закрытых аппаратах при повышенном давлении вода из гипса выделяется в капельно-жидком состоянии; α -модификация имеет более крупные кристаллы по сравнению с β -модификацией. В связи с этим для затворения α -модификации водой требуется меньшее количество воды по сравнению с β -модификацией. В результате затвердевший камень из α -модификации приобретает повышенные плотность и прочность.

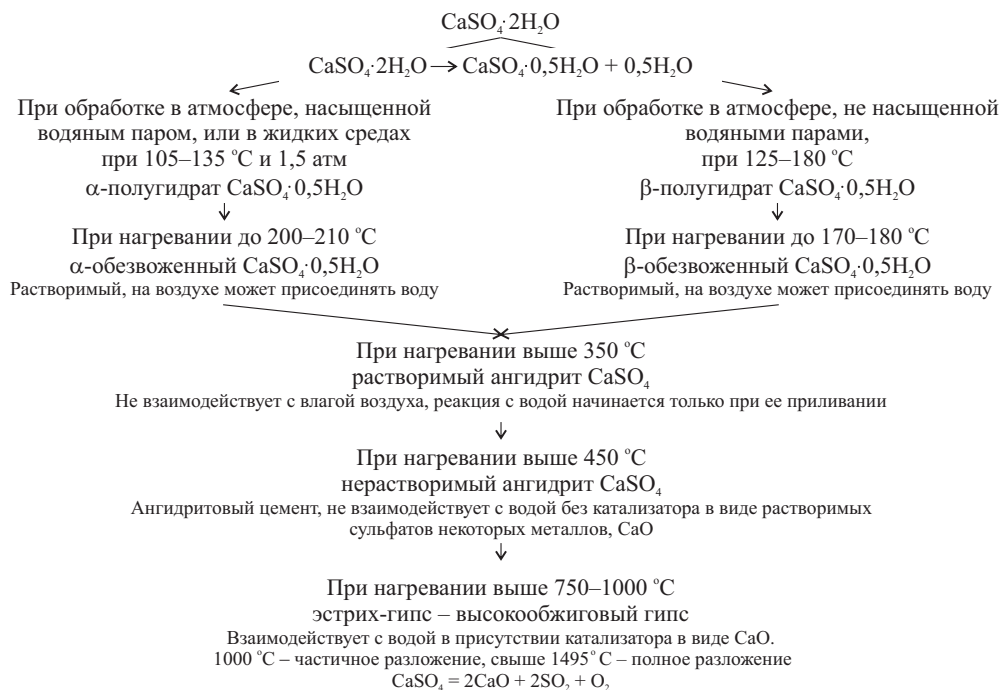


Рис. 13. Схема термических превращений двуводного сульфата кальция

Воздушные вяжущие вещества по условиям тепловой обработки, а также скорости схватывания и твердения делят на группы: низкообжиговые и высокообжиговые. Низкообжиговые быстро схватываются и твердеют. Они состоят из полуводного гипса, полученного тепловой обработкой гипсового камня при 100—180 °С. К ним относятся строительный гипс (алебастр), формовочный, высокопрочный (технический) и медицинский гипс, а также гипсовые вяжущие из гипсо-содержащих материалов.

Высокообжиговые медленно схватываются и твердеют, но их прочность выше в сравнении с низкообжиговыми. Они состоят из безводного сульфата кальция, полученного путем обжига при температуре 600—900 °С. К ним относятся ангидритовое вяжущее (ангидритовый цемент), высокообжиговый гипс (эстрих-гипс) и отделочный гипсовый цемент.

Строительный гипс — вяжущее вещество, полученное путем термообработки природного гипсового камня с последующим или предыдущим помолом. Основным процессом является термообработка при 110—180 °С. В качестве основного оборудования служат в основном гипсоварочные котлы, а также используют установки совмещенного помола и термообработки.

Гипсоварочные котлы (рис. 14) выполнены в форме цилиндра с вогнутым сферическим днищем, под котлом расположена топка, а внутри котла — жаровые трубы.

Горячие газы омывают днище, по кольцевым каналам идет обогрев стенок с дальнейшим попаданием в жаровые трубы. Таким образом обеспечивается равномерный обогрев. Материал перемешивается в котле верхней и нижней мешалкой.

Сырье загружают сверху через винтовые конвейеры при постоянном перемешивании порциями и непрерывном кипении. В верхних слоях образуется β -полугидрат (двуводный гипс), в нижележащих слоях создаются условия для образования α -полугидрата, а на дне из-за перегрева образуется ангидрит. При введении 0,2—0,5 % NaCl полуводный гипс приобретает свойства α -полугидрата, что приводит к образованию более прочных отливок. Выгрузка осуществляется открытием шиберов в бункер для постепенного охлаждения, где происходит выравнивание состава за счет перераспределения воды.

Основным преимуществом их является отсутствие контакта материала с топливными газами, вследствие чего не происходит загрязнение гипса углеродом. Недостатком таких котлов являются низкая производительность и периодичность работы агрегата.

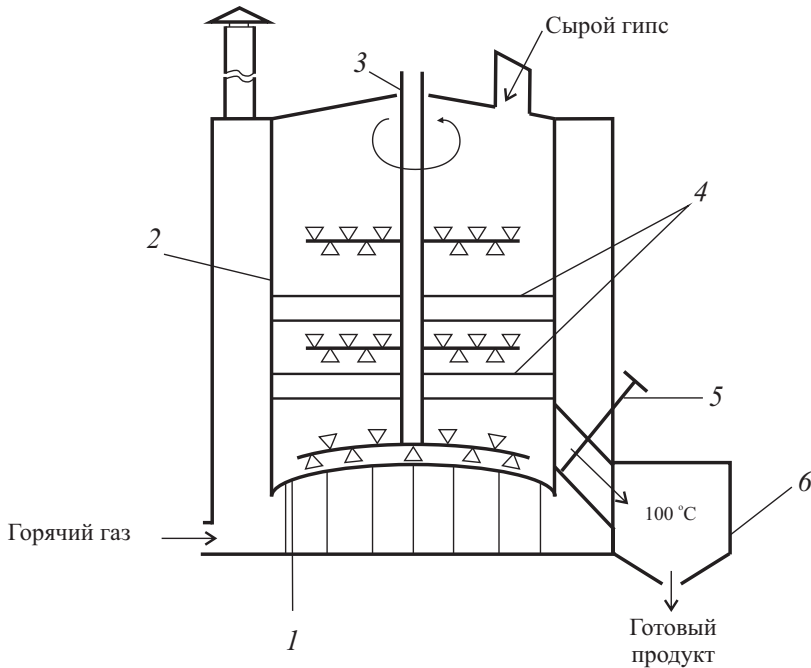


Рис. 14. Схематическое изображение жаротрубного гипсоварочного котла:

1 — сферическое днище котла; 2 — котел; 3 — мешалка; 4 — жаровые трубы, 5 — шиберный затвор, 6 — камера вылеживания

Иногда используют установки совмещенных помола и термобработки, которые представляют собой молотковую мельницу. Их преимуществами являются компактность и экономичность. К недостаткам можно отнести соприкосновение топливных газов с материалом, а также неоднородность по составу. Ввиду малого времени контакта горячих газов с материалом возникает пережог мелких частиц и недожог крупных.

Краткая технологическая схема производства гипса представлена на рис. 15.

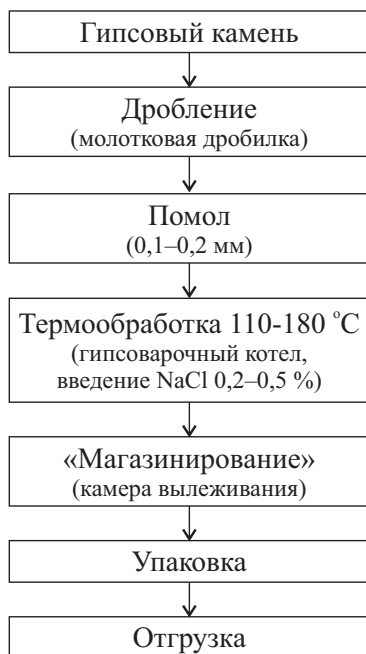


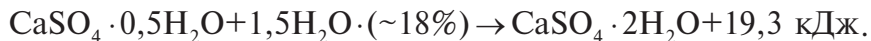
Рис. 15. Технологическая схема производства гипса

Свойства строительного гипса

По ГОСТ 125–79 гипсовый камень делится на четыре сорта в зависимости от содержания основного компонента:



Основным свойством строительного гипса является его способность при взаимодействии с водой образовывать пластичное тесто, которое постепенно затвердевает и превращается в прочный искусственный камень. Образование идет по реакции



Количество воды для получения пластичного теста называют нормальным водогипсовым фактором (отношением) и обозначают В/Г. Для β-модификации В/Г = 50–60 %, а для α-модификации В/Г = 30–40 %. Для гидратации гипса необходимо 18 % воды, остальная вода испаряется с образованием пор. Пористость гипсовых отливок составляет 40–60 %. Для снижения В/Г добавляют ПАВ (доли %), что повышает подвижность и пластичность теста при снижении водосодержания.

Твердение гипсовых вяжущих

Физико-химические процессы, происходящие при твердении гипсовых вяжущих, по классической теории академика А. А. Байкова можно представить следующим образом:

- 1) растворение и образование насыщенного раствора;
- 2) образование коллоидальной массы в виде геля, при этом происходит схватывание и потеря пластичности;
- 3) кристаллизация с превращением геля в кристаллический сросток — твердение.

В первый период твердения происходит растворение полугидрата в воде и образование насыщенного раствора по отношению к полугидрату, однако пересыщенного к дигидрату. Растворимость полуводного гипса составляет 8 г/л, а двухводного — 2 г/л. Из раствора выделяются крупные, хорошо оформленные кристаллы дигидрата, которые в дальнейшем являются кристаллизаторами. Раствор обедняется полугидратом, растворяется новая порция. Однако основная масса дигидрата образуется топохимически, т. е. за счет непосредственного присоединения воды к кристаллам полугидрата на поверхности частиц. Это приводит к образованию дигидрата в виде высокодисперсных дефектных кристаллов, которые захватывают в межчастичное пространство большое количество физической воды. Образуется гель, гипсовое тесто загустевает, теряя подвижность. Начинается схватывание. Частицы коллоидных размеров перекристаллизуются с образованием более крупных и менее дефектных кристаллов, которые, срастаясь между собой, образуют кристаллический сросток. Физически это затвердевание гипсового теста в камень, т. е. конец схватывания. Продолжается нарастание прочности. Считается, что максимальная прочность во влажном состоянии достигается через два часа после затворения гипса водой.

При высыхании (удалении избыточной воды) процесс нарастания прочности продолжается. Это связано с кристаллизацией двухводного гипса из удаляющейся воды. При удалении воды с поверхности кристаллов устраняется их взаимное проскальзывание, что также приводит к увеличению прочности.

По ГОСТ 125–79 нормируются следующие свойства гипса:

- тонкость помола: по остатку на сите 0,2 мм (табл. 4);
- сроки схватывания (табл. 5);
- прочность при сжатии и изгибе.

Таблица 4

Виды вяжущего в зависимости от степени помола

Вид вяжущего	грубого помола	среднего помола	тонкого помола
Индекс степени помола	I	II	III
Максимальный остаток на сите с размерами ячеек в свету 0,2 мм, %, не более	23	14	2

Таблица 5

Виды вяжущих в зависимости от сроков схватывания

Вид вяжущего	Индекс сроков твердения	Сроки схватывания, мин	
		начало, не ранее	конец, не позднее
Быстротвердеющий	A	2	15
Нормальнотвердеющий	B	6	30
Медленнотвердеющий	B	20	не нормируется

Сроки схватывания можно регулировать: ускорить или замедлить. К ускорителям схватывания, например, относят электролиты, они увеличивают растворимость полуводного гипса в воде — NaCl , Na_2SO_4 в количестве 0,2–2 % от массы гипса. Кроме того, используют природный гипс в количестве 1,5–2 %, частицы которого играют роль центров кристаллизации, за счет чего и ускоряется процесс кристаллизации. К замедлителям относят, например, органические вещества, понижающие растворимость полуводного гипса, — лигносульфонаты, кератиновый замедлитель. Они образуют на поверхности пленку, замедляющую проникновение воды к поверхности кристалла.

Повышение температуры ускоряет схватывание гипса, но выше 40–60 °С схватывание гипса замедляется, и при температуре более 100 °С упругость паров воды при диссоциации сравнивается с упругостью паров кипящей воды, схватывание вяжущего прекращается, т. к. полуводный гипс не может переходить в двуводный.

Марки гипсовых вяжущих в зависимости от прочности представлены в табл. 6. Необходимо иметь в виду, что определение прочности образцов проводят через два часа затворения гипса водой.

Таблица 6

Зависимость марки гипсового вяжущего от прочности

Марка вяжущего	Предел прочности образцов-балочек размерами 40×40×160 мм в возрасте 2 ч, не менее, МПа (кгс/см ²)	
	при сжатии	при изгибе
Г-2	2 (20)	1,2 (12)
Г-3	3 (30)	1,8 (18)
Г-4	4 (40)	2,0 (20)
Г-5	5 (50)	2,5 (25)
Г-6	6 (60)	3,0 (30)
Г-7	7 (70)	3,5 (35)
Г-10	10 (100)	4,5 (45)
Г-13	13 (130)	5,5 (55)
Г-16	16 (160)	6,0 (60)
Г-19	19 (190)	6,5 (65)
Г-22	22 (220)	7,0 (70)
Г-25	25 (250)	8,0 (80)

Например, гипс имеет прочность 5,2 МПа, начало схватывания — 5 мин, конец схватывания — 10 мин, остаток на сите 0,2 мм — 10 %. Такой гипс можно отнести к марке Г5 АП.

Применение строительного гипса

Строительный гипс применяют в качестве строительных деталей: гипсокартонные листы, гипсоволокнистые листы, перегородки, сухие строительные смеси, штукатурки. Также он используется при изготовлении форм для литья керамических изделий, форм для изготовления изделий из цветных металлов, в машиностроении, медицине.

Гипс — местный строительный материал, возить его неэкономично. В себестоимости гипса около 50 % занимает сырье.

Производство воздушной строительной извести

Воздушная строительная известь — вяжущее вещество, получаемое обжигом не до спекания при 900–1000 °С карбонатных известняковых и известняково-магнезиальных горных пород с содержанием глинистых примесей до 6–8 %. При их большом количестве получается *гидравлическая известь*.

Основным сырьем для производства извести служат известняки, мел и другие горные породы с химической формулой CaCO_3 . Чаше применяют плотные известняки, мел, реже — известковый туф, ракушечник, доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Вредными примесями в известняках являются доломит, глина, кварц, песок, гипс, оксиды железа.

Железистые и глинистые включения вызывают образование легкоплавких соединений при обжиге и способствуют интенсивному росту кристаллов CaO в процессе обжига, что снижает качество извести (активность взаимодействия с водой).

По содержанию оксида магния известь подразделяется на:

кальциевую	магнезиальную	доломитовую
менее 5 % MgO	2–20 % MgO	20–40 % MgO

Повышенное содержание оксида магния придает извести слабые гидравлические свойства.

Кальциевая известь выпускается трех сортов в зависимости от содержания активного (т. е. свободного) CaO :

1	2	3
более 90 % CaO	более 80 % CaO	более 70 % CaO

По скорости гашения известь бывает:

быстрогосящаяся	среднегоящаяся	медленногоящаяся
менее 8 мин	8–25 мин	более 25 мин

Промышленность выпускает известь следующего вида:

- негашеная (CaO):
 - комовая (CaO в виде крупных кусков);
 - молотая («кипелка») CaO в измельченном виде;
- гидратная (Ca(OH)_2):
 - пушонка (тонкодисперсный порошок Ca(OH)_2);
 - известковое тесто ($\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в избытке).

Гидратную известь получают путем гашения обожженной извести в воде по реакции $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 65 \text{ кДж}$. Реакция идет с выделением большого количества тепла. Пушонка имеет рыхлую, легкосыпучую твердую систему, состоит из зерен Ca(OH)_2 с влажностью до 5 % и пористостью до 75 %. Хранят ее в герметично закрытой таре, используют для получения известкового теста и строитель-

ных растворов путем разбавления водой. Известковое тесто, кроме $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержит до 50–60 % воды, обладает высокой связанностью и пластичностью. Известковое молоко состоит из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и более 200 % воды, обладает всеми свойствами, характерными для коллоидных систем.

Воздушная строительная известь применяется для изготовления штукатурных и кладочных растворов, автоклавных изделий, красочных составов. Также ее используют для изготовления известково-пуццолановых и известково-шлаковых вяжущих. Половина всей выпускаемой извести используется в строительстве, остальное — в металлургии, пищевой промышленности, кожевенном производстве.

Технология производства извести

Основной технологической операцией при производстве извести является обжиг, при котором происходит разложение карбонатов по следующей реакции $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{900-950\text{ }^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$. Реакция начинается при температуре 800 °С, максимальная скорость достигается при 950 °С. Температура обжига известняка в производстве зависит от степени его чистоты и составляет интервал температур 1000–1200 °С: чем чище известняк, тем выше температура обжига. При более низкой температуре обжига можно получить более качественную известь. В чистом CaCO_3 содержится 44 % CO_2 и 56 % CaO . Коэффициент расхода сырья составит $K_p = \frac{100}{56} = 1,9$. Таким образом, заводы по производству извести

следует располагать вблизи месторождения известняка.

Краткая технологическая схема производства извести приведена на рис. 16.

Обжиг известняка осуществляют в шахтных или вращающихся печах при температуре 1000–1200 °С. Назначение обжига — наиболее полное удаление CO_2 и получение продукта с оптимальной структурой и пористостью. Во вращающихся печах обжигают фракцию 20–40 мм. Производительность печи составляет до 1000–1200 т/сут., пылеунос при этом составляет 15–20 %. Материал средней прочности обжигают в шахтных печах (рис. 17). Размер кусков должен быть 60–80 мм или 100–150 мм, прочность кусков не менее 2 МПа, пылеунос 5–7 %, производительность таких печей 15–300 т/сут.

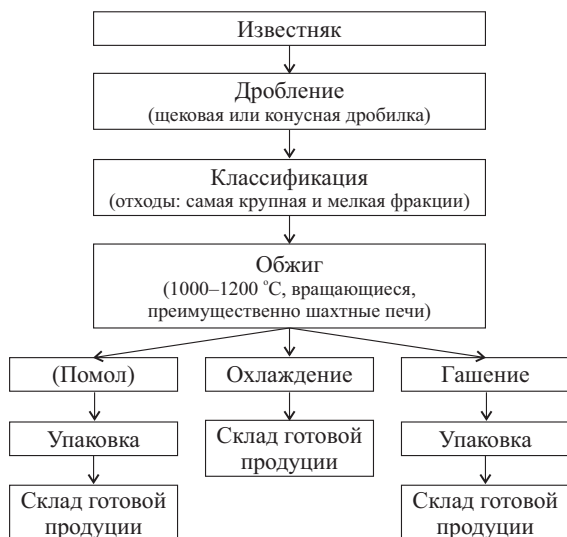


Рис. 16. Краткая технологическая схема производства извести

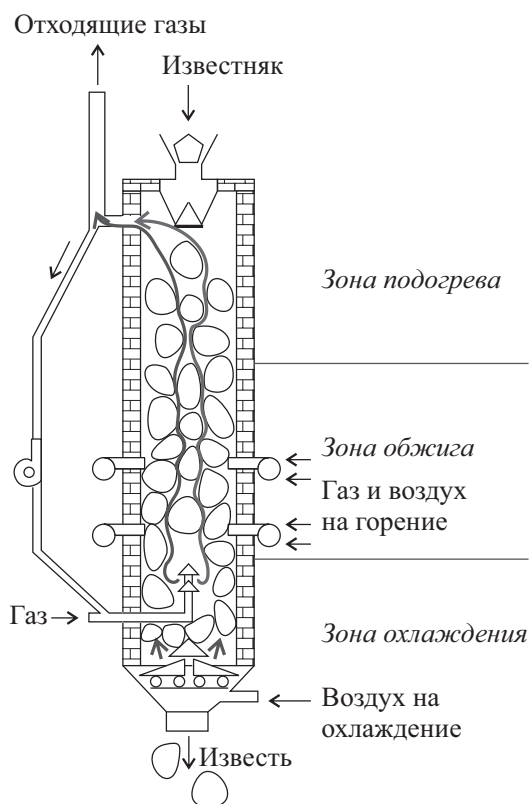


Рис. 17. Схематическое изображение шахтной печи

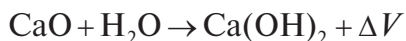
Основные элементы шахтной печи: шахта, загрузочное и выгрузочное устройства, воздухоподводящие и газоотводящие аппараты, горелки. Стенки футерованы огнеупорным материалом. В печи три зоны: подогрева, обжига, охлаждения. Шахтная печь работает в непрерывном режиме. Сверху осуществляется загрузка сырья. Материал, продвигаясь по шахте печи по направлению к низу установки, сушится, нагревается, обжигается и охлаждается. В свою очередь разогретые газы поднимаются снизу вверх в противоток обжигаемому материалу. В связи с этим для загрузки в шахтные печи рекомендуется применять монофракционный состав обжигаемого материала, где размер наиболее крупных частиц не превышает размера самых мелких более, чем в два раза. Монофракция обеспечивает хорошее просасывание газов, что в свою очередь позволяет получить равномерный обжиг материала.

Для получения быстрогасящейся извести необходимо вести обжиг до полной декарбонизации кальция при возможно более низкой температуре и минимальной выдержке материала в этих условиях (это так называемый «мягкий» обжиг), хотя с повышением температуры увеличивается производительность печи и снижается удельный расход топлива. При «мягком» режиме обжига получается большая удельная поверхность и меньший размер частиц СаО. Например, при обжиге известняка при температуре 900–950 °С удельная поверхность извести составляет 50 м²/г при размере кристаллов СаО 0,2–0,5 мкм; при 1100 °С — 5 м²/г, 2–5 мкм).

Фазовый состав извести после обжига представлен в основном СаО, также могут быть недожог в виде остатков СаСО₃ и пережог. Пережог связан с образованием крупных кристаллов СаО, которые плохо взаимодействуют с водой в момент завторения. Взаимодействие крупных кристаллов СаО начинается уже в изделии или в штукатурке, что приводит к разрушению материала, т. к. реакция гидратации СаО сопровождается увеличением в объеме в 2,5 раза. Наличие примесей в известняке в виде SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ может вызывать их взаимодействие с СаО с образованием СаО·SiO₂, 2СаО·SiO₂, 3СаО·Al₂O₃, 2СаО·Fe₂O₃, а также 4СаО·Al₂O₃·Fe₂O₃. Эти соединения могут образовывать расплав при 1100–1200 °С, который покрывает зерна СаО, что и вызывает снижение активности извести, а следовательно, и ее качества.

Твердение извести

Известь при взаимодействии с водой превращается в гашеную. Реакция сопровождается увеличением объема на 250–300 %:



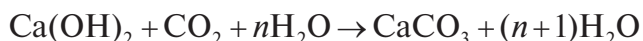
В зависимости от вида извести и условий протекания твердение разделяется на гидратное, гидрокарбонатное и гидросиликатное.

Гидратное твердение — процесс постепенного превращения в твердое камневидное тело известково-бетонных или растворных смесей на основе молотой негашеной извести, затворенной ограниченным количеством воды. Эффект твердения обусловлен взаимным сцеплением и срастанием кристаллов гидроксида кальция (растворение CaO → гидратация до Ca(OH)_2 → образование коагуляционной структуры → образование кристаллического сростка → высыхание геля, кристаллизация, карбонизация). Если воды больше, то образуются водные прослойки, и процесс идет медленнее. Реакция сопровождается увеличением объема на 250–300 % и выделением большого количества тепла (65 кДж). Через месяц после твердения предел прочности при сжатии составляет 0,5–1 МПа. Известь используется для образования известково-цементных или известково-гипсовых растворов.

Гидрокарбонатное твердение — процесс постепенного затвердевания растворов или бетонных смесей, изготовленных из гашеной извести, при воздействии на нее углекислоты.

Здесь протекают два процесса:

- 1) кристаллизация гидроксида кальция из насыщенного раствора,
- 2) образование карбоната кальция по реакции:



Образование карбонатов приводит к повышению водостойкости и прочности изделий.

Гидросиликатное твердение — процесс твердения известково-кремнеземистых смесей в камневидное тело, обусловленное образованием гидросиликатов кальция:



Взаимодействие извести с кремнеземом можно ускорить тепло-влажностной обработкой их в автоклавах насыщенным паром под давлением 1–1,5 МПа при 175–180 °С. При этом образуется прочная камневидная структура не за счет механического сцепления, а за счет

химического взаимодействия. Таким способом получают силикатный кирпич, используя смеси состава: 85–90 % кварцевый песок, 10–15 % СаО. Краткая схема получения силикатного кирпича представлена на рис. 18.

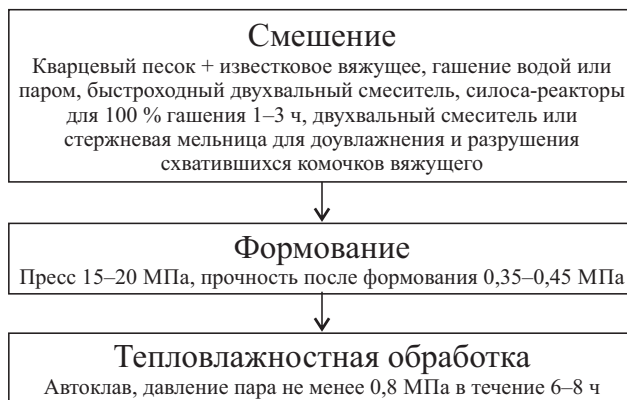


Рис. 18. Краткая технологическая схема получения силикатного кирпича

Весь цикл запаривания составляет 10–14 ч. Для снижения теплопроводности вместо обычного кварцевого песка используют легкие искусственные пески — аглопоритовый, керамзитовый, дробленый шлак. Это позволяет снизить массу силикатного кирпича и приблизить его теплоизоляционные свойства к свойствам глиняного кирпича. По технико-экономическим показателям силикатный кирпич превосходит глиняный. На его производство требуется в два раза меньше топлива, в три раза меньше электроэнергии, затрачивается в 2,5 раза меньше труда. Прочность силикатного кирпича составляет 7,5–30 МПа.

2.2. Гидравлические вяжущие вещества

Главным представителем гидравлических вяжущих веществ является *портландцемент* — гидравлическое вяжущее вещество, продукт тонкого помола клинкера с добавками. Промежуточный продукт, полученный после обжига сырьевой смеси при производстве портландцемента, называют *клинкером*. Клинкер получают обжигом до спекания

сырьевой смеси надлежащего состава, обеспечивающего преобладание в нем силикатов кальция.

Производство цемента

При производстве цемента сырьевыми материалами служат карбонатные и глинистые породы. Наряду с природными материалами на цементных заводах известна практика использования искусственных материалов в виде техногенных отходов производств: основных и кислых доменных шлаков, белитового (нефелинового) шлама, получаемого при производстве глинозема, отходов от переработки горючих сланцев, золы и др., а также различных корректирующих добавок. Простейшая сырьевая смесь состоит из 75–80 % известняка CaCO_3 и 20–25 % глины. Глина и известняк часто сопровождают друг друга в природе. Естественная смесь известняка и глины называется мергель. В зависимости от соотношения пары глина — известняк сырье подразделяется на следующие виды (табл. 7).

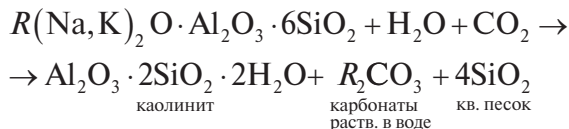
Таблица 7

Сырье для производства цемента

Вид сырья	Тип	Содержание CaCO_3 , %
Известняк	Чистый	95–100
	Мергелистый	90–95
Мергель	Известковистый	75–90
	Чистый	40–75
	Глинистый	20–40
Глина	Мергелистая	5–20
	Чистая	Менее 5

Цементные заводы, как правило, так же, как и заводы по производству извести, строят на месторождении известняка. Используют известняки минерального происхождения мелкокристаллические (криптокристаллические) или известняки органического происхождения (мел, ракушечник, известковый туф) — мраморовидные. Окремневелые известняки почти не используются, т. к. они обладают высокой прочностью. Технология производства портландцемента подразумевает тонкий помол сырьевой смеси, поэтому использование твердых и прочных материалов усложняет производство. Глины представляют

собой гидроалюмосиликатные породы с общей химической формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Происхождение глин — выветривание полевых шпатов (альбит, ортоклаз), гранитов по следующей реакции:



Остатки полевых шпатов дают в глине примеси щелочных оксидов натрия и калия. Кварцевый песок практически всегда входит в состав глин в том или ином количестве. Также глины всегда загрязнены примесями соединений железа. Для производства цемента применяют глины с высоким (более 5 %) содержанием оксида железа. Более качественные глины используют для производства белых цементов. Глинистый компонент вводит в состав портландцемента оксиды Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 . Если содержание оксидов, необходимых для производства цемента, недостаточно, то используют корректирующие добавки. Корректируют содержание SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Используют либо природные материалы, либо отходы производств.

Для введения SiO_2 используют тонкодисперсные гидраты кремнезема с общей химической формулой $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — трепел, диатомит, опока. Оксиды железа и алюминия вводят с отходами различных производств: пыль, окалина, шламы при производстве серной кислоты, отходы глиноземистых производств. Доменные шлаки, содержащие CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , обладают гидравлической активностью. Их добавляют в готовый цемент при помоле клинкера для снижения себестоимости готового портландцемента в количестве до 20 %. При введении большего количества шлаков готовый продукт называют шлакопортландцементом.

Состав цементной сырьевой смеси

Расчет состава сырьевой смеси заключается в определении соотношения сырьевых компонентов, обеспечивающего получение клинкера с заданным комплексом технических свойств. Применяют три основные характеристики цемента: химическую, минералогическую и модульную.

Химическая характеристика учитывает содержание четырех основных оксидов: CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 . В обычном портландцементе содержится CaO 63–67 %, Al_2O_3 — 8 %, SiO_2 — 21–25 %, Fe_2O_3 — 2–4 %, MgO менее 3 %, R_2O менее 0,5–1 %.

CaO составляет основную часть цементного клинкера. В высококачественном клинкере свободного CaO быть не должно. Наличие CaO вызывает увеличение объема при гидратации в 2,5–3 раза, что приводит к появлению напряжений. CaO — сильно основной, SiO_2 — кислый, Fe_2O_3 и Al_2O_3 в присутствии с CaO ведут себя как кислые. Повышение содержания CaO в клинкере при условии связывания его в химические соединения вызывает ускорение процесса твердения, понижает морозо- и сульфатостойкость.

SiO_2 обеспечивает связывание CaO в химические соединения (силикаты кальция), которые придают цементу способность гидравлически твердеть. При повышении содержания SiO_2 процесс твердения замедляется, но в последующий период прочность достаточно интенсивно нарастает. Такой цемент обладает стойкостью к сульфатным водам (например, морская вода).

Al_2O_3 в цементном клинкере находится в виде алюминатов кальция, повышенное содержание которых вызывает быстрое схватывание и твердение. Алюминаты кальция являются основой глиноземистого цемента, который отличается высокой морозостойкостью. Такой цемент предназначен для получения быстротвердеющих и жаростойких бетонов и строительных растворов, его целесообразно применять при аварийно-ремонтных работах, а также зимнем бетонировании. Разновидность глиноземистого цемента — высокоглиноземистый цемент — используют при получении огнеупорных бетонов.

Fe_2O_3 служит плавнем, улучшает спекание. Портландцементы с высоким содержанием Fe_2O_3 и малым Al_2O_3 обладают высокой сульфатостойкостью. Наличие Fe_2O_3 замедляет схватывание в первоначальный период твердения. Разновидности сульфатостойкого цемента имеют строго установленный химический состав, %: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — не более 50, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ — не более 5, сумма $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ — не выше 22. Такой цемент применяют для изготовления бетонов, работающих в условиях сульфатной среды, например в морской воде, а также для бетонов повышенной морозостойкости.

MgO является нежелательной примесью доломитизированных известняков, он почти не связывается в минералы. Повышенное содержание MgO в намертво обожженном виде может привести к неравномерности изменения объема цемента при твердении.

Щелочные оксиды в состав цементного клинкера попадают из левых шпатов и водорастворимых солей, содержащихся как примесь

в глинах, а также отрицательно влияют на гидратацию, вызывая непостоянство сроков схватывания, образование выплетов и высолов на бетоне. При взаимодействии щелочей с минералами цемента образуются новообразования, не обладающие вяжущими свойствами, например по реакции:



Содержание 0,1 % K_2O снижает содержание $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ на 2,9 % и освобождает CaO на 0,77 %, вследствие чего снижается качество цемента за счет уменьшения содержания количества вяжущих минералов и высвобождения CaO , который приводит к неравномерности изменения объема при твердении. Кроме того, щелочные оксиды могут взаимодействовать с некоторыми кремнеземистыми минералами и породами, содержащимися в заполнителях бетона, что приводит к образованию химических соединений, сопровождающемуся увеличением объема, и, как следствие, — разрушению бетонных сооружений.

Минералогическая характеристика. Основная задача при получении клинкера — связать CaO с другими оксидами и получить клинкерные минералы. Содержание основных соединений в клинкере называется минералогическим составом. Существуют общепринятые сокращения, используемые для написания химических формул клинкерных минералов: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — C_3S , $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — C_2S , $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — C_3A , $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — C_4AF .

В обычном портландцементе содержание алита — C_3S — составляет 40–60 %. Алит является носителем основных вяжущих свойств цемента, обладает самой высокой гидравлической активностью, обуславливает возможность достижения высокой прочности в первые сроки твердения. При высоком его содержании цемент является быстро твердеющим и высокопрочным. Содержание белита — C_2S — в цементе составляет 15–35 %. Цемент с высоким содержанием белита характеризуется замедленным твердением, но высокой стойкостью к минерализованным водам. В сумме содержание алита и белита в обычном портландцементе составляет 75–82 %.

Трехкальциевый алюминат — C_3A — содержится в цементе в количестве 4–14 %, вызывает быстрое твердение, снижает коррозионную стойкость бетонов. C_4AF — браунмиллерит — содержится в цементе 10–18 % — твердеет медленно, но в длительные сроки достигает высокой прочности, обладает стойкостью к действию минерализован-

ных вод. C_3A и C_4AF являются плавнями, количество их в обычном цементе должно составлять 18–25 %. Больше их количество вызывает образование так называемой настыли. При меньшем их содержании образуется недостаточное количество расплава, что требует повышения температуры для прохождения реакций силикатообразования. C_3A и C_4AF обеспечивают жидкофазное спекание клинкера. При температуре обжига клинкера C_3S и C_2S находятся в кристаллическом состоянии, т. к. C_3S инконгруэнтно плавится при температуре 2030 °С, C_2S — инконгруэнтно при 2130 °С.

Регулируя минеральный состав клинкера, можно регулировать свойства готового цемента. При высоком содержании C_3S клинкер называется алитовым, C_2S — белитовым, C_3A — алюминатным, C_4AF — алюмоферритным. Если клинкер характеризуется одновременным повышенным содержанием двух минералов, то используют двойное прилагательное — алюминатно-алитовый. Состав портландцемента в значительной мере определяет условия его производства и условия эксплуатации.

Кроме содержания оксидов и клинкерных минералов, необходимо знать соотношение минералов, так называемое модульное соотношение. *Модульная характеристика* может быть дана из расчетов на основе данных химического анализа клинкера, предложенной В. А. Киндом и В. Н. Юнгом.

Гидравлический модуль, или модуль основности, выражается следующим соотношением, % по массе:

$$m = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1,7 \dots 2,3 \approx 2.$$

Гидравлический модуль используют редко, принимая во внимание, что CaO соединяется с кремнеземом, глиноземом и Fe_2O_3 не в одинаковых соотношениях по массе. Предложено применять для характеристики портландцементного клинкера *коэффициент насыщения* кремнезема оксидом кальция (КН):

$$КН = \frac{(CaO_{\text{общ}} - CaO_{\text{св}}) - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3)}{2,8(SiO_{2(\text{общ})} - SiO_{2(\text{своб})})}.$$

При расчете сырьевой смеси используют упрощенную формулу, т. к. невозможно заранее учесть процентное содержание в клинкере свободной извести и свободного кремнезема, а также серного ангидрида:

$$KH = \frac{CaO - 1,65Al_2O_3 - 0,35Fe_2O_3}{2,8SiO_2}.$$

Для идеального клинкера $KH = 1$. При этом из силикатов в клинкере присутствуют только C_3S , для клинкера с максимальным содержанием C_2S $KH_{\min} = 0,67$. Под коэффициентом насыщения понимают отношение количества CaO , оставшегося после полного насыщения глинозема и оксида железа до C_3A и C_4AF к тому его количеству, которое необходимо до полного насыщения кремнезема до C_3S .

Полностью насыщенным считается клинкер, в котором все кислотные оксиды представлены наиболее основными соединениями. Коэффициенты, используемые в формуле для расчета KH , можно определить из формул клинкерных минералов, используя молекулярные массы оксидов:

$$C_3S = \frac{3CaO}{SiO_2} = \frac{3 \cdot 56}{60} = 2,8; \quad C_2F = \frac{2CaO}{Fe_2O_3} = \frac{2 \cdot 56}{156} = 0,7;$$

$$C_3A = \frac{3CaO}{Al_2O_3} = \frac{3 \cdot 56}{102} = 1,65.$$

Тогда содержание CaO в таком клинкере должно быть:

$$CaO = 2,8SiO_2 + 1,65Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3.$$

При обжиге клинкера образуется не только C_3S , но и C_2S . Из-за неполноты реакции может остаться свободный CaO . В производственных условиях в составе клинкера образуется не C_2F , а CF , поэтому коэффициент перед Fe_2O_3 не 0,7, а для $CF = \frac{CaO}{Fe_2O_3} = \frac{56}{156} = 0,35$. Во избе-

жание повышения содержания свободного оксида кальция за счет неполного протекания реакции KH принимают в пределах 0,82–0,95.

Для более полной характеристики состава клинкера пользуются, помимо KH , еще двумя модулями: силикатным и глиноземным.

Силикатный модуль (кремнеземистый) определяет отношение содержания вошедшей в реакцию кремнекислоты к суммарному содержанию глинозема и оксида железа:

$$n = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1,9 \dots 3,5 \approx 2,2 \dots 2,6.$$

Глиноземистый модуль характеризует относительное содержание в клинкере алюминатов и алюмоферритов кальция:

$$p = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1 \dots 2,5.$$

Состав клинкера определяется коэффициентами КН, n , p . Если число сырьевых компонентов, используемых для производства цемента, — k , то количество задаваемых характеристик ($k - 1$). Если система двухкомпонентная, то достаточно КН. Если недостаточно двух компонентов, то применяют КН и p или КН и n . Если для производства клинкера используют две корректирующие добавки, то используют для расчетов состава смеси КН, n и p .

Расчет состава сырьевой смеси из двух компонентов

Расчет любого состава шихты ведется из заданной величины модулей и коэффициента насыщения. Количество уравнений должно быть на 1 меньше числа компонентов, табл. 8.

Таблица 8

Химический состав материалов для двухкомпонентной шихты

Оксид*	Содержание оксида (%) в			
	сырьевой смеси	клинкере	I-ом комп-те	II-ом комп-те
C	C_0	C	C_1	C_2
S	S_0	S	S_1	S_2
A	A_0	A	A_1	A_2
F	F_0	F	F_1	F_2

Примечание: * C , S , A , F — CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 соответственно; индексы указывают содержание соответствующего оксида: 0 — в сырьевой смеси, 1 — в первом компоненте, 2 — во втором компоненте, без индекса — в клинкере.

Количество первого компонента в смеси обозначаем x , второго — 1. Тогда вся смесь составляет: $\Sigma = x + 1$.

Содержание отдельных оксидов в сырьевой смеси можно рассчитать по формулам:

$$C_0 = \frac{C_1 x + C_2}{x + 1}; S_0 = \frac{S_1 x + S_2}{x + 1}; A_0 = \frac{A_1 x + A_2}{x + 1}; F_0 = \frac{F_1 x + F_2}{x + 1}.$$

Коэффициент насыщения составит:

$$KH = \frac{C_0 - (1,65A_0 + 0,35F_0)}{2,8S_0} = \frac{C_1x + C_2 - 1,65A_1x - 1,65A_2 - 0,35F_1x - 0,35F_2}{2,8S_1x + 2,8S_2}.$$

Проводим некоторые математические преобразования и получаем:
 $x(KH \cdot 2,8S_1 - C_1 + 1,65A_1 + 0,35F_1) = C_2 - 1,65A_2 - 0,35F_2 - 2,8KH \cdot S_2,$

$$\text{тогда } x = \frac{C_2 - 1,65A_2 - 0,35F_2 - 2,8KH \cdot S_2}{2,8KH \cdot S_1 - C_1 + 1,65A_1 + 0,35F_1}.$$

Если состав смеси определяется суммой $\Sigma = x + 1$, тогда содержание первого компонента $\frac{x}{x+1} 100 \%$, второго компонента $\frac{1}{x+1} 100 \%$.

Расчет состава сырьевой смеси из трех компонентов

Принимаем обозначения, использованные в табл. 8, добавим индекс 3 — содержание соответствующего оксида в третьем компоненте, табл. 9.

Количество первого компонента обозначаем x , второго — y , третьего — 1, тогда состав смеси определяется суммой: $\Sigma = x + y + 1$.

Таблица 9

Химический состав материалов для трехкомпонентной шихты

Оксид	Содержание оксида (%) в				
	сырьевой смеси	клинкере	I-м комп.	II-м комп.	III-м комп.
C	C_0	C	C_1	C_2	C_3
S	S_0	S	S_1	S_2	S_3
A	A_0	A	A_1	A_2	A_3
F	F_0	F	F_1	F_2	F_3

Содержание отдельных оксидов в сырьевой смеси:

$$\begin{aligned} C_0 &= \frac{C_1x + C_2y + C_3}{x + y + 1}; \quad S_0 = \frac{S_1x + S_2y + S_3}{x + y + 1}; \\ A_0 &= \frac{A_1x + A_2y + A_3}{x + y + 1}; \quad F_0 = \frac{F_1x + F_2y + F_3}{x + y + 1}. \end{aligned} \quad (1)$$

1. Рассчитаем КН для сырьевой смеси:

$$\text{КН} = \frac{C_0 - (1,65A_0 + 0,35F_0)}{2,8S_0}. \quad (2)$$

Подставим выражения (1) в (2). После некоторых математических преобразований получим:

$$x[(2,8\text{КН} \cdot S_1 + 1,65A_1 + 0,35F_1) - C_1] + y[(2,8\text{КН} \cdot S_2 + 1,65A_2 + 0,35F_2) - C_2] = C_3 - (2,8\text{КН} \cdot S_3 + 1,65A_3 + 0,35F_3) \quad (3)$$

$$a = 2,8\text{КН} \cdot S_1 + 1,65A_1 + 0,35F_1$$

$$\text{Принимаем, что } b = 2,8\text{КН} \cdot S_2 + 1,65A_2 + 0,35F_2,$$

$$c = C_3 - (2,8\text{КН} \cdot S_3 + 1,65A_3 + 0,35F_3)$$

тогда уравнение (3) примет вид: $ax + by = c$.

2. Рассчитаем кремнеземистый модуль для сырьевой смеси:

$$n = \frac{S_0}{A_0 + F_0}. \quad (4)$$

Подставим выражения (1) в (4). После некоторых математических преобразований получим:

$$x[n(A_1 + F_1) - S_1] + y[n(A_2 + F_2) - S_2] = S_3 - n(A_3 + F_3).$$

$$a_1 = n(A_1 + F_1) - S_1$$

$$\text{Принимаем, что } b_2 = n(A_2 + F_2) - S_2,$$

$$c_1 = S_3 - n(A_3 + F_3)$$

тогда уравнение (4) примет вид: $a_1x + b_1y = c_1$.

Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} a_1x + b_1y = c_1, \\ ax + by = c \end{cases} \quad (5)$$

3. Рассчитаем глиноземистый модуль для сырьевой смеси:

$$p = \frac{A_0}{F_0}. \quad (6)$$

Подставим выражения (1) в (6). После некоторых математических преобразований получим:

$$x(pF_1 - A_1) + y(pF_2 - A_2) = A_3 - pF_3. \quad (7)$$

$$a_2 = pF_1 - A_1$$

Принимаем, что $b_2 = pF_2 - A_2$,

$$c_2 = A_3 - pF_3$$

тогда уравнение (7) примет вид: $a_3x + b_3y = c_3$.

Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} a_2x + b_2y = c_2, \\ ax + by = c \end{cases}. \quad (8)$$

Решая систему уравнений (5) или (8), находим:

$$x = \frac{c_1b_2 - c_2b_1}{a_1b_2 - a_2b_1} \text{ и } y = \frac{a_1c_2 - a_2c_1}{a_1b_2 - a_2b_1}.$$

Тогда содержание первого компонента $\frac{x}{x+y+1} \cdot 100\%$,

второго компонента $\frac{y}{x+y+1} \cdot 100\%$,

третьего компонента $\frac{1}{x+y+1} \cdot 100\%$.

Расчет минерального состава цемента по В. А. Кинду

Используя коэффициенты, можно рассчитать минеральный состав цемента по формулам В. А. Кинда:

$$\%C_3S = 3,8S(3KH - 2),$$

где S — содержание связанного SiO_2 в клинкере;

$$\%C_2S = 8,6S(1 - KH).$$

При $p > 0,64$ $\%C_4AF = 3,04F$, $\%C_3A = 2,65(A - 0,64F)$,

при $p \leq 0,64$ $\%C_4AF = 4,77A$, $\%C_3A = 1,7(F - 1,57A)$.

Производство портландцемента

Производство портландцемента включает следующие основные технологические операции: приготовление сырьевой смеси, обжиг сырьевой смеси, тонкий помол клинкера и получение цемента. Существуют два способа приготовления сырьевой смеси для получения клинкера:

мокрый и сухой. При мокром способе (рис. 19) сырьевую смесь готовят совместным мокрым тонким помолом компонентов. Получаемая сметанообразная жидкость — шлам — содержит 32–40 % воды. По сухому способу (рис. 20) сырьевые материалы тонко размалываются сухим способом, обычно совместно. Полученный тонкий порошок называют сырьевой мукой с влажностью около 1 %.

Известняк с влажностью 8–10 % на дробление поступает в кусках размером 800–1000 мм в щековые, конусные, иногда валковые, ударно-отражательные, молотковые дробилки. Глина с влажностью 20–22 % подается на дробление в кусках размером 100–500 мм в валковые дробилки, а затем поступает на роспуск в глиноболтушки или роторные мельницы мокрого помола. На помол в трубную мельницу подается глиняный шлам.

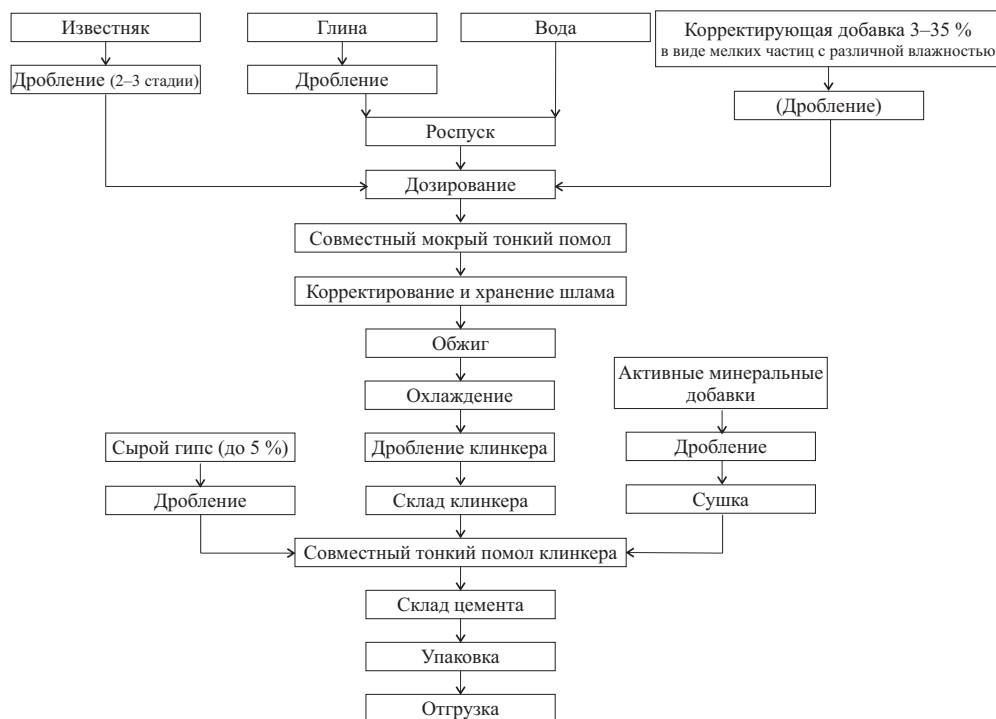


Рис. 19. Технологическая схема производства цемента мокрым способом

При сухом способе сушку материалов осуществляют в сушильных барабанах или совмещают с измельчением.

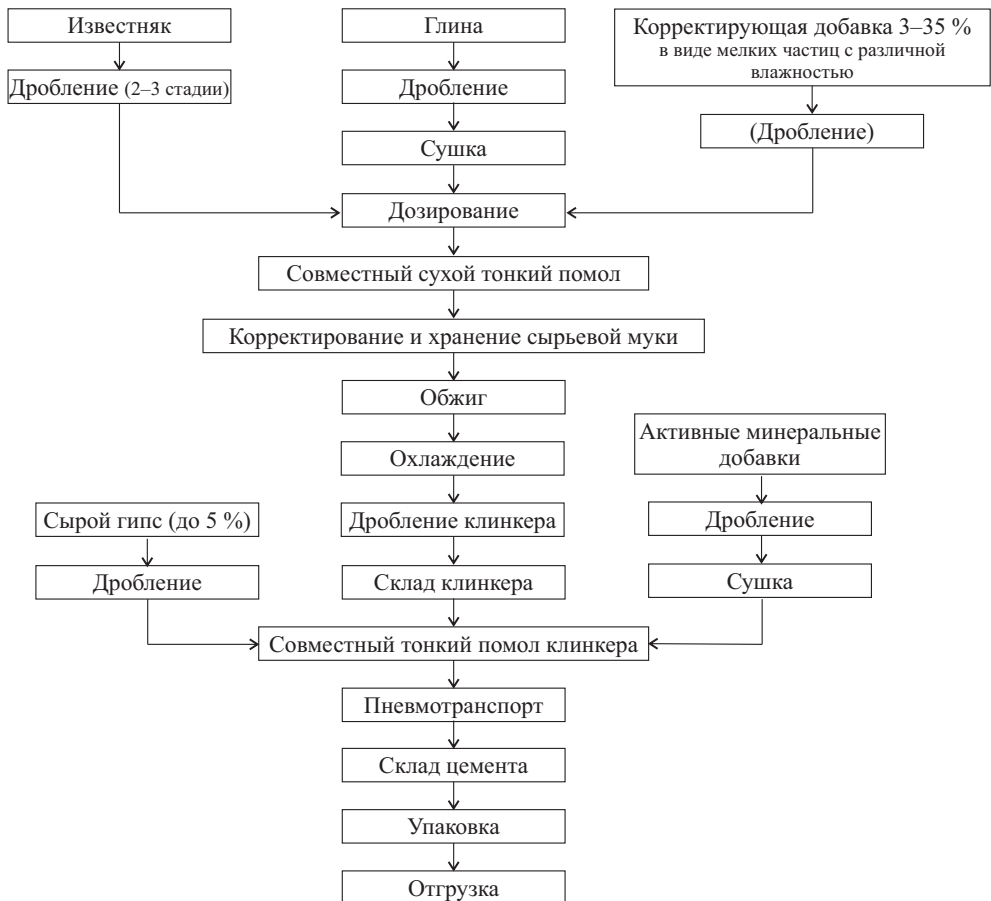


Рис. 20. Технологическая схема производства цемента сухим способом

Помол измельченных материалов проводят в многокамерных трубных мельницах. Длина трубных мельниц составляет 8–14 м диаметром 2–4 м, скорость вращения — 16–20 об/мин, производительность — 17–170 т/ч, соотношение длины мельницы к ее диаметру составляет 3/1–6/1. Мельницы состоят из двух или более камер, которые разделены между собой решетками. В камеры загружены мелющие тела различного диаметра: стальные шары, цилиндры или цилиндропебсы. Задача измельчения — получить однородную сырьевую смесь с размером частиц менее 0,088 мм для активного взаимодействия при обжиге компонентов смеси. Полученный после помола шлам поступает в шламбассейны, сырьевая мука — в силосы для хранения и корректирования. По-

стоянный химический состав обеспечивает правильную работу печи, стабильность качества готового клинкера. Неоднородности состава сырьевой смеси могут возникать из-за колебания химического состава сырья, а также погрешностей в дозировании.

При мокром способе в шлам-бассейнах, представляющих собой бетонный резервуар объемом 2500–20000 м³, перемешивание идет механическими мешалками и сжатым воздухом. Существует два способа корректировки шлама: порционный и поточный. Корректирование производят по содержанию основного компонента СаО (титр N). Порционный способ осуществляют в шлам-бассейнах небольшой емкости (рис. 21).

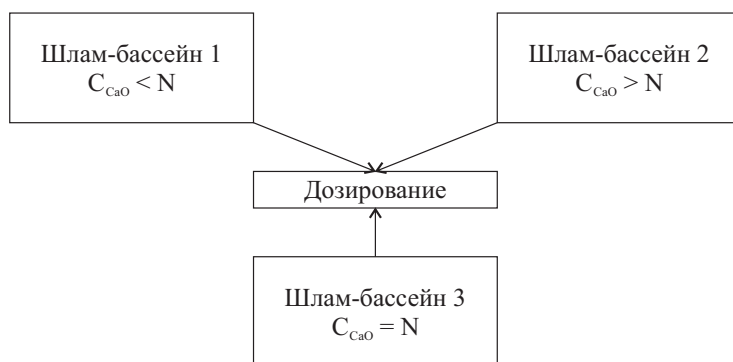


Рис. 21. Порционный способ корректировки шлама

Поточный способ корректирования более производительный и менее затратный, но он возможен только на заводах с высоким уровнем автоматизации процесса. Однородность шлама достигается систематическим опережающим контролем часто отбираемых проб сырьевых материалов перед помолом и в потоке шлама, поступающего в бассейн. Возможные неоднородности сглаживаются вследствие большой емкости шлам-бассейнов.

Корректирование при сухом способе осуществляется в силосах, оснащенных пористым дном, под которое подается воздух под давлением 6–8 атм. Силос заполняется сырьевой смесью на 80 %, после чего сырьевая мука усредняется и определяется ее состав. В случае отклонения состава смеси от заданного из емкостей, установленных над силосом, добавляется определенное количество известняковой муки или специально приготовленной смеси известняковой муки с добавками.

После этого смесь снова усредняется и направляется в запасные силосы на хранение.

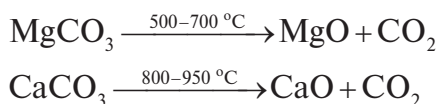
Обжиг сырьевой смеси и получение клинкера

Основным процессом обжига является спекание клинкера и формирование клинкерных минералов. Для обжига чаще всего используют вращающиеся печи. По характеристике процессов вращающуюся печь условно разделяют на температурные зоны:

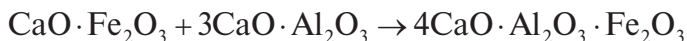
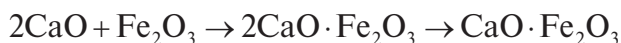
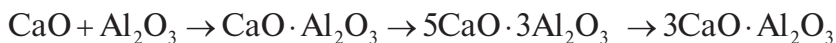
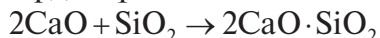
- 1) зона подогрева и испарения в интервале температур 20–400–900 °С. Для мокрого способа подготовки сырьевой смеси эта зона занимает 50–60 % длины печи. При сухом способе подготовки смеси зона подогрева и испарения уменьшается;
- 2) зона кальцинирования и экзотермических реакций в интервале температур 900–1100–1300 °С, занимает 20–30 % длины печи;
- 3) зона спекания в интервале температур 1300–1450 °С занимает 10–15 % длины печи;
- 4) зона охлаждения в интервале температур 1450–1100 °С занимает 2–4 % длины печи.

В зоне испарения и подогрева происходит испарение физической воды, разложения глинистого вещества, т. е. удаление кристаллизационной химически связанной воды, выгорание органических примесей.

В зоне кальцинирования происходят реакции декарбонизации:



Экзотермические реакции связаны со взаимодействием оксидов в твердой фазе:



При 1200–1250 °С заканчивается образование основных минералов цементного клинкера: C_2S , C_3A , C_4AF .

При 1300–1450 °С в зоне спекания за счет C_3A и C_4AF образуется расплав, который обеспечивает жидкофазный характер спекания, и начинается образование C_3S по реакции: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Реакция идет медленно, основная часть трехкальциевого силиката образуется перекристаллизацией через расплав, то есть в расплаве растворяется C_2S , C и S . Расплав пересыщается этими компонентами, и из пересыщенного расплава выделяется термодинамически устойчивое в данном температурном интервале соединение C_3S .

Зона охлаждения самая короткая. Скорость охлаждения должна быть максимальна, от этого зависит качество цемента. При охлаждении до $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ процессы кристаллизации из расплава прекращаются и расплав образует стекло. При быстром охлаждении формируются мелкие хорошо оформленные кристаллы трехкальциевого силиката. Такой цемент характеризуется повышенной размолоспособностью, т. к. образуется большее количество стеклофазы, которая является хрупким материалом. Мелкие кристаллы C_3S обладают большей размолоспособностью, чем крупные. Алит обладает минимальным расширением объема при твердении цемента. Скорость охлаждения в холодильнике должна быть максимальной, что определяет конструкцию холодильника.

Печи для обжига сырьевой смеси и получение клинкера

В производстве цемента в основном применяют вращающиеся печи. При мокром способе производства используют печи длиной $130\text{--}260\text{ м}$ и диаметром $3,6\text{--}6,9\text{ м}$. Производительность таких печей составляет до 3 тыс. т/сут. При сухом способе используются печи длиной $95\text{--}167\text{ м}$ и диаметром $3,6\text{--}5\text{ м}$. Для повышения эффективности работы печи применяют теплообменники. Это позволяет уменьшить длину печи и снизить расход топлива. Например, для мокрого способа производства цемента расход топлива составляет $8000\text{--}8200\text{ кДж/кг}$, а для сухого — $4000\text{--}6000\text{ кДж/кг}$. При использовании теплообменных устройств можно снизить расход топлива при мокром способе до $5500\text{--}6000\text{ кДж/кг}$, а при сухом — до $3000\text{--}3500\text{ кДж/кг}$. Основные потери тепла связаны с отходящими газами. При обжиге при температуре $1400\text{--}1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ температура отходящих газов составляет $800\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Повышение эффективности работы печи направлено на утилизацию отходящих газов.

Пути повышения эффективности работы печи при мокром способе производства: 1) снижение влажности шлама; 2) использование внутривспечных теплообменных устройств; 3) использование внепечных теплообменных устройств.

Снижение влажности шлама. Вводят электролиты или некоторые органические добавки в количестве 0,3–0,5 %, что приводит к снижению влажности шлама до 30–35 %. Снижение влажности на 1 % приводит к снижению расхода топлива на 1 % и повышению производительности печи на 1,5 %.

Использование внутripечных теплообменных устройств.

Цепная завеса (корабельные цепи). Цепная зона составляет около $1/8$ – $1/5$ части длины печи (20–60 м). Длина цепной зоны печи определяется как $L_{\text{ц}} = 0,07 L_{\text{п}} (0,1 \frac{L_{\text{п}}}{D} - 1)$, где $L_{\text{ц}}$ и $L_{\text{п}}$ — длина цепной зоны

печи и длина печи, соответственно. Масса цепей составляет 100–110 т. Цепи увеличивают поверхность теплообмена за счет своей поверхности. Поверхность цепей составляет 2,5 тыс. м². Комья подсушенного шлама разбиваются, что приводит к увеличению поверхности шлама. Цепи служат до температуры 700 °С. Различают свободно висящие и гирляндные цепи. Использование цепной завесы повышает производительность на 5–10 %, а расход топлива — на 10 %.

После цепной завесы в зоне температур 700–1200 °С устанавливают встроенные теплообменники (металлические или керамические). Лопасты увеличивают высоту подъема материала. Ячейковые теплообменники разбивают материал, увеличивают поверхность контакта с газами, сами передают тепло и излучение. Это увеличивает производительность на 10–12 %, расход топлива снижается на 10 %. В зоне температур 900–1200 °С используют керамические теплообменники, которые могут представлять собой решетку из высокотеплопроводного огнеупорного материала.

Использование внепечных теплообменных устройств. Концентраторы шлама представляют собой вращающийся барабан, боковые стенки которого, образованы металлическими кольцами, укрепленными на продольных балках. Концентратор на 60 % заполнен металлическими цилиндрами, которые аккумулируют тепло отходящих газов и передают это тепло поступающему в концентратор шламу, вследствие чего он обесзвоживается и в виде гранул поступает в печь. Влажность шлама уменьшается с 35 до 10 %. Производительность печи повышается на 20–25 %, расход тепла снижается на 15–20 %, но при этом повышается пылеунос.

Повышение эффективности при сухом способе производства. Чтобы снизить пылеунос, используют только внепечные теплообменные устройства.

Если в составе сырьевой муки есть пластичный (глинистый) компонент, позволяющий гранулировать муку, то используется конвейерный кальцинатор. Сырьевая мука гранулируется в тарельчатом грануляторе, представляющем собой тарелку с изменяющимся углом и скоростью вращения, куда подается вода, иногда с клеящим веществом, влажность при гранулировании составляет 12–15 %. На колосниковую решетку подаются гранулы. В кальцинатор подают отходящие газы из печи при температуре 800–900 °С. Происходит дегидратация, частичная кальцинация, и начинаются экзотермические реакции. Для снижения пылеуноса устанавливают циклоны. Применение кальцинаторов позволяет сократить 30–40 % длины печи, при этом снижается расход тепла до 3000–3800 кДж/кг.

Наряду с конвейерными кальцинаторами используют циклонные теплообменники, в которых сухая сырьевая мука подвергается во взвешенном состоянии воздействию отходящих газов из печи, что обеспечивает интенсивный теплообмен между частицами сырья и газами. Частично происходят процессы кальцинации и декарбонизации, что позволяет уменьшить длину печи. В печь поступает предварительно нагретый материал до температуры 700–800 °С, расход тепла снижается при этом до 3050–3750 кДж/кг. Кальцинация проходит на 30–35 %.

Охлаждение клинкера

Скорость охлаждения в печи и холодильнике должна быть максимальной. Это влияет на структуру, размолоспособность и технологические свойства цемента.

Используют следующие типы холодильников:

- *барабанные* холодильники устанавливаются за печью или под печью. Длина холодильника составляет 30 % от длины печи, диаметр холодильника — 70–100 % диаметра печи. Температура клинкера на выходе из холодильника составляет 100–110 °С. К недостаткам таких холодильников можно отнести большую высоту цехов, малую производительность и низкий тепловой КПД;
- *рекуператорные* (планетарные) холодильники — барабаны длиной 4–7 м и диаметром до 1,5 м устанавливаются на холодный конец печи. Производительность и тепловой КПД немного больше, чем при использовании барабанных холодильников, капитальные затраты на строительство фундаментов меньше, но это усложняет и утяжеляет конструкцию печи;

- *колосниковые* холодильники являются наиболее прогрессивными. Они представляют собой камеру с горизонтальной колосниковой решеткой. Через колосники просасывается холодный воздух, и клинкер резко охлаждается. Преимущества колосниковых холодильников: высокая скорость охлаждения и производительность. К недостаткам относится повышенный износ колосников, большой удельный расход электроэнергии.

Дробление и помол клинкера

После измельчения клинкера до 8–10 мм и вылеживания в силосах на складе его подвергают помолу в трубных многокамерных мельницах непрерывного действия. Тонкость помола цемента должна быть такой, чтобы доля частиц более 0,088 мм не превышала 15 %, что соответствует удельной поверхности $\sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$. Требуется, чтобы влажность клинкера не превышала 0,5 %, а температура клинкера была не более 50–60 °С. При помоле значительная часть энергии превращается в тепло, мельница разогревается до 200 °С. Влага превращается в пар, равномерно увлажняя материал, и он налипает на шары и бронеплиты мельницы, что приводит к снижению эффективности измельчения. Также добавка двуводного гипса при 110–130 °С разлагается до полуводного гипса, что приводит к образованию цемента с нестандартными сроками схватывания. Для охлаждения мельницы корпус мельницы поливают водой. Иногда для охлаждения материала в последнюю камеру мельницы подают через форсунки водовоздушную смесь.

При тонком помоле в поверхностных слоях происходит аморфизация частиц, разрушение химических связей. Частицы приобретают поверхностный заряд, вызывая агрегацию мелких частиц, что снижает эффективность помола и качества цемента. Тонкоизмельченный материал может налипать на стенки мельницы и мелющие тела из-за статического электричества, что снижает производительность мельницы. При добавке небольшого количества (до 1 %) интенсификаторов процесса помола (сажи, антрацита, сульфидспиртовой барды, триэтанолamina, лигнина и др.) измельчаемый материал налипает значительно меньше. Для снижения статического электричества мельницы могут работать с аспирационными установками. При этом охлаждается материал, из мельницы удаляются уже измельченные частицы, следовательно, повышается производительность помола и происходит обеспыливание цеха.

Мельница может работать в открытом и замкнутом цикле. В замкнутом цикле производительность больше на 10–20 %, а энергозатраты ниже на 10–15 %). При замкнутом цикле длина мельниц меньше, возможно регулирование гранулометрического состава цемента, появляется возможность размалывания клинкера с влажностью до 4 %, энергозатраты снижаются, производительность увеличивается. Однако обслуживание таких мельниц гораздо сложнее.

Процессы твердения и свойства портландцемента

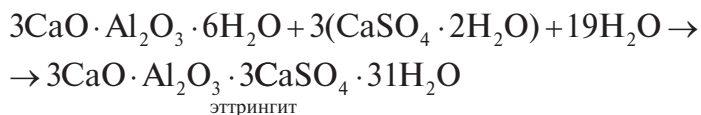
Гидравлическая активность свойственна соединениям щелочноземельных элементов, у которых величина ионного радиуса более 1,03 Å. Из табл. 10 видно, что вяжущими свойствами обладают соединения Ca, Sr и Ba. Наибольшую распространенность на Земле имеет Ca по сравнению со Sr и Ba. Экономически целесообразно для производства строительного цемента использовать соединения Ca.

Таблица 10

Ионные радиусы щелочноземельных элементов

Элемент	Be	Mg	Zn	Cd	Ca	Sr	Ba
г, Å	0,34	0,74	0,83	1,03	1,04	1,27	1,43

Клинкерные минералы по способности к гидратационному твердению располагаются в следующий ряд по убыванию: C_3A — C_3S — C_4AF — C_2S . Гидратация C_3A протекает очень быстро — за несколько минут. Чтобы предотвратить явление ложного схватывания цемента, вводят двуводный гипс, который существенно замедляет гидратацию C_3A . В присутствии гипса на поверхности C_3A образуются кристаллы гидросульфоалюмината кальция — этtringита, который предотвращает проникновение воды внутрь зерен C_3A .



Добавление гипса при помоле цементного клинкера до 3,5–4 % позволяет увеличить сроки схватывания до 3–5 ч.

Физико-химические процессы, протекающие при твердении: растворение, коллоидация, кристаллизация. Химические процессы: гидролиз и гидратация.



2. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{гидратация}} 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
3. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{гидратация}} 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4. $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{гидролиз}} 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

В зависимости от температуры среды, длительности твердения, вида исходных материалов и ряда других факторов при твердении портландцемента могут возникать различные гидросиликаты кальция, отличающиеся составом, структурой и свойствами.

Свойства портландцемента

1. Водоцементное отношение, или нормальная густота цементного теста. Определяют на приборе Вика методом погружения пестика по ГОСТ 10178—85. Тесто нормальной густоты имеет хорошую подвижность и удобоукладываемость.
2. Тонкость помола определяют на сите 0,088 мм. По ГОСТ 10178—85 остаток на сите должен составлять не более 15 %.
3. Сроки схватывания определяют на приборе Вика методом погружения иглы. Начало схватывания, т. е. все операции по транспортировке и укладке смесей, по ГОСТ 10178—85, — не ранее 45 мин, а конец — не позднее 10 ч.
4. Равномерность изменения объема при твердении приводит к появлению напряжений и трещин. При гидратации всегда происходит небольшая усадка за счет удаления воды и большей плотности продуктов, но это изменение равномерное. Если в клинкере остался несвязанный CaO или MgO, то при взаимодействии с водой происходит увеличение объема на 250 % вокруг зерен CaO или MgO. Химическая активность несвязанного CaO и MgO подавлена благодаря высокой температуре обжига цемента, поэтому они не сразу реагируют с водой, а только после затвердевания. Для определения наличия свободных CaO или MgO из теста нормальной густоты готовят лепешки, которые твердеют в воздушно-влажной среде, а затем их кипятят в течение 3 ч. Если на образцах после кипячения возникают трещины, это признак наличия свободного CaO или MgO.

Марка цемента определяется по прочности на сжатие и изгиб стандартных образцов (табл. 11), изготовленных из цемента и стандартного кварцевого песка в соотношении 1: 3 при нормальном водоцемент-

ном отношении через 28 сут. после твердения. Для расчета прочности цемента в меньшие сроки используют формулу:

$$P_{28,сж} = P_{n,сж} \frac{\lg 28}{\lg n},$$

где $n < 28$ — время проведения испытаний после изготовления образцов, сут.;

P_n — предел прочности при сжатии при испытании на n сутки;

P_{28} — расчетный предел прочности при сжатии на 28 сутки.

Таблица 11

Марки портландцемента

Марка портландцемента	Прочность через 28 сут, кгс/см ² (МПа), не менее	
	на сжатие	на изгиб
400	400 (40)	55 (5,5)
500	500 (50)	60 (6,0)
550	550 (55)	62 (6,2)
600	600 (60)	65 (6,5)

В Российской Федерации также существует ГОСТ 30515–2013 по классификации цементов, который дополняет ГОСТ 10178–85.

2.3. Бетон

Бетон — искусственный камень, полученный в результате твердения рационально подобранной смеси вяжущего, воды и заполнителей (крупного и мелкого). Бетон является наиболее распространенным строительным материалом благодаря своим свойствам. К преимуществам применения бетона относится: возможность изменения свойств бетона в широком диапазоне путем подбора состава, использования различных компонентов, специальных методов обработки; бетонная смесь легко обрабатывается и позволяет изготавливать изделия любой формы без особых затрат; полная механизация бетонных работ при строительстве; экономичность бетона, т. к. цемент вводится в состав бетона в количестве всего 20–25 %, а остальное — местный заполнитель.

В бетоне содержится 75–85 % заполнителя (щебень, гравий, песок). Введение заполнителя улучшает технологические свойства бето-

на, уменьшает усадочные напряжения, снижая усадку. Жесткий скелет из заполнителей увеличивает прочность и модуль деформации. Цементное тесто обволакивает зерна заполнителя, заполняет промежутки между ними, выполняет роль связки, придает подвижность бетону. Бетон в сочетании со стальной арматурой называют железобетоном. Бетон и арматура работают совместно, повышая прочность на растяжение.

По средней плотности бетоны разделяются на особо тяжелые, с плотностью более 2500 кг/м^3 , тяжелые — $1800\text{--}2500 \text{ кг/м}^3$, легкие — $1800\text{--}500 \text{ кг/м}^3$, особо легкие (ячеистые) — менее 500 кг/м^3 .

В зависимости от вида вяжущего вещества бетоны бывают цементные, силикатные, гипсовые.

В зависимости от назначения бетоны классифицируют на конструкционные, теплоизоляционные, конструкционно-теплоизоляционные, дорожные, гидротехнические, жаростойкие, кислотоупорные и др.

По виду наполнителя бетоны подразделяются на мелкозернистые ($0,14\text{--}0,15 \text{ мм}$), среднезернистые ($5\text{--}70 \text{ мм}$), крупнозернистые ($70\text{--}150 \text{ мм}$).

Основные свойства бетона

Свойства бетона определяются ГОСТ 25192–2012. *Класс* бетона по прочности — характеристика бетона, определяемая величиной гарантированной прочности на сжатие (с заданным коэффициентом обеспеченности). Бетоны разделяют на классы: $B1\text{--}B60$. Класс бетона по прочности B определяют как

$$B = R(1 - tV),$$

где R — средняя прочность, необходимая для конструкции, МПа;

V — коэффициент вариации прочности;

t — коэффициент обеспеченности класса.

Обычно для перехода от B к R применяют выражение $R = B / 0,778$. Так, для бетона класса $B5$ средняя прочность составляет $6,43 \text{ МПа}$, для $B40\text{--}51,4 \text{ МПа}$.

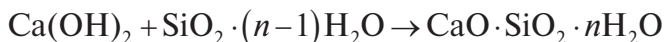
Водонепроницаемость бетона характеризуется наименьшим давлением воды, при котором она начинает просачиваться через бетонный образец марки W2–W20, что соответствует давлению $0,2\text{--}2 \text{ МПа}$. Влажность зависит от количества и размеров открытых и сообщающихся друг с другом пор. Плотный бетон при достаточной его толщине практически непроницаем для воды.

Морозостойкость оценивается числом циклов попеременного замораживания и оттаивания в водонасыщенном состоянии образцов бетона в возрасте 28 сут. без снижения прочности на сжатие более 15 %. Марки бетона по морозостойкости: от F50 до F300 и выше. Разрушение бетона при замерзании связано с тем, что объем воды увеличивается на 9 %. При переходе в лед происходит давление на стенки пор. Морозостойкость главным образом зависит от количества сообщающихся капиллярных пор. Она может быть повышена за счет поверхностно активных веществ (ПАВ), снижающих количество воды затворения, а значит, и объема открытых пор. Также ПАВ вовлекают в смесь сферические поры, сообщающиеся с капиллярами, которые выполняют роль дополнительных емкостей, куда выдавливается вода из капилляров.

Коррозия бетона

Существует три вида коррозии цементного камня и бетона:

- растворение и вымывание составных частей цементного камня, в первую очередь $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Для устранения такой коррозии можно добавить гидравлически активные вещества, что приводит к связыванию их с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по реакции:

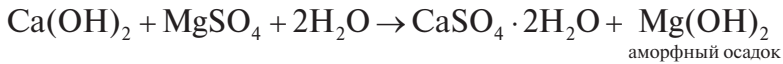


- разрушение цементного камня водой, содержащей растворенные соли, способные вступать в обменные реакции с составляющими цементного камня с образованием растворимых в воде или аморфных продуктов реакции;
- кристаллизация в порах малорастворимых веществ, объем которых больше объема вступающих в реакцию соединений.

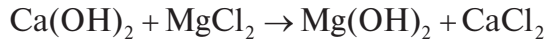
Агрессивность среды оценивается по следующим признакам:

- выщелачивающее действие происходит под действием пресных вод и связано с растворением $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Самой опасной оказывается мягкая и дистиллированная вода;
- сульфатное воздействие определяется по содержанию сульфатов $(\text{SO}_4)^{2-}$; наличием растворимых сульфатных солей (морские, грунтовые воды). Сульфаты реагируют с гидроалюминатами кальция до образования этtringита с последующим увеличением объема более чем в два раза. При высокой концентрации

солей возникает гипсовая коррозия: гипс откладывается в порах, что вызывает напряжения и разрушение:

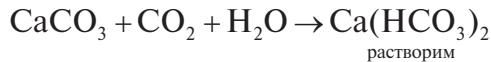


- магнезиальное действие, которое вызывают магнезиальные соли:



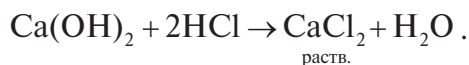
Поскольку Mg(OH)_2 нерастворим, то реакция идет до конца. При недостатке гидроксида кальция происходит разложение гидросиликатов и гидроалюминатов. Если воздействует сульфат магния, то одновременно возникает и магнезиальная и сульфатная коррозия;

- углекислотное действие возникает при высоком содержании CO_2 в воде по реакции:



Растворимый $\text{Ca(HCO}_3)_2$ вымывается, что и приводит к постепенному разрушению бетона;

- общекислотное воздействие. Наличие свободных кислот растворяет цементный камень. Это действие проявляется уже при $pH = 6$. Из органических кислот наиболее агрессивными являются молочная и уксусная. Реакция связана с образованием водорастворимых солей, вымывание которых также приводит к разрушению бетонов:



Общие мероприятия по борьбе с коррозией включают гидроизоляцию полимерными материалами, использование малоалюминатных цементов, повышение плотности бетона и др.

2.4. Вопросы для самоконтроля

1. В чем отличие воздушных вяжущих материалов от гидравлических вяжущих?
2. Назовите сырье для производства извести. Как свойства сырья влияют на качество извести?

3. Где применяют известь?
4. Какие печи применяют для обжига извести?
5. Перечислите основные минералы портландцемента.
6. Сформулируйте краткий технологический процесс получения портландцемента.
7. Назовите примеси в карбонатном сырье. Как они влияют на процесс обжига?
8. Какие сырьевые материалы применяют при производстве портландцемента?
9. Как определить марку цемента?
10. В чем отличие мокрого способа приготовления сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера от сухого?
11. Какие печи применяют для обжига портландцемента?
12. Какую роль играет гипс, добавляемый при помоле цементного клинкера?
13. Приведите краткую технологическую схему производства низкообжиговых гипсовых вяжущих.
14. Какие строительные материалы получают на основе гипсовых вяжущих?
15. Дайте определение бетона. Из чего он состоит?
16. Сформулируйте основные процессы, протекающие при твердении гипсовых вяжущих.
17. Как определить марку строительного гипса?

ГЛАВА 3. Основы технологии стекла

Стеклами называют все некристаллические тела, получаемые путем переохлаждения расплава независимо от их химического состава и температурной области затвердевания и обладающие в результате увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел. Процесс перехода из жидкого в стеклообразное состояние является обратимым.

Свойства стеклообразного состояния

Стекла изотропны, по всем направлениям отмечается однородная структура, обусловленная отсутствием направленной ориентации частиц. У стекол отсутствует двойное лучепреломление. Под действием внутренних (закалка) и внешних напряжений может возникнуть анизотропия структуры, при снятии напряжений она исчезает. Стекла метастабильны, запас внутренней энергии значительно больше запаса внутренней энергии соответствующего кристаллического вещества, и кристаллизация стекла является экзотермическим процессом. Постепенное нарастание вязкости при снижении температуры приводит к образованию твердого тела. Процесс затвердевания стекол не вызывает появления в системе новой фазы.

3.1. Строение стекол

В настоящее время не существует универсальной теории строения стекла, но существуют гипотезы, которые могут объяснить структуру и свойства стекла. Выделяют три основные гипотезы строения стекла: Лебедева, Захариасена и Таммана.

Гипотеза Лебедева (1921 г.). Академик А. А. Лебедев (1893—1969 гг.) считал, что стекло — скопление микроструктурных образований, кристаллитов. Кристаллиты — крайне малые и сильно деформированные структурные образования. В центральной части кристаллит имеет нормальную кристаллическую решетку, а по мере удаления от центра кристаллита к периферии — границе с другими кристаллитами — появляются аморфные слои, соединяющие кристаллиты между собой. На периферии структура оказывается полностью аморфной.

По своей химической природе кристаллитные образования соответствуют химическому составу тех кристаллических фаз, которые выделяются из данного стеклообразного расплава в случае его кристаллизации. Они сложены из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и полиэдров $[\text{MeO}_x]$. Химический состав кристаллитов определяется прежде всего химическим составом стекла и изменяется с его изменением. Это одно из отличий кристаллитной теории от гипотезы Захариасена, согласно которой все оксиды, входящие в состав стекла, распределяются в структуре равномерно, независимо от их концентрации и вида оксидов, присутствующих в стекле.

Гипотеза Захариасена (1932 г.). Американский ученый В. Захариасен (1906—1979 гг.) предложил теорию непрерывной неправильной сетки. Согласно этой теории структура кварцевого стекла так же, как и кварца, представляет собой непрерывную трехмерную сетку, в узлах которой расположены ионы, атомы или группы атомов (тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$). Однако в отличие от кристаллической структура стекла несимметричная и не обладает периодичной повторяемостью расположения его элементов. Стекло нельзя назвать полностью аморфной структурой. Схемы кристаллической и стекловидной сеток в виде плоской проекции приведены на рис. 22.

Гипотеза Таммана (1920-е гг.). Российский и немецкий физикохимик Г. Тамман (1861—1938 гг.) предложил рассматривать стекло как переохлажденную жидкость. Возможность перехода жидкости в стеклообразное состояние определяется температурной зависимостью скорости образования центров кристаллизации в единице объема и скорости роста кристаллов на образовавшихся центрах. Чем выше скорость охлаждения расплава, тем больше вероятность получения вещества в стеклообразном состоянии. Расплав переходит в стекло вследствие быстрого возрастания вязкости. Рост вязкости не позволяет атомам и группам занять наиболее выгодное энергетическое положение и образовать

кристаллическую решетку. Частицы силикатного стеклообразующего расплава имеют подвижность намного меньшую, чем, например, расплавы металлов.

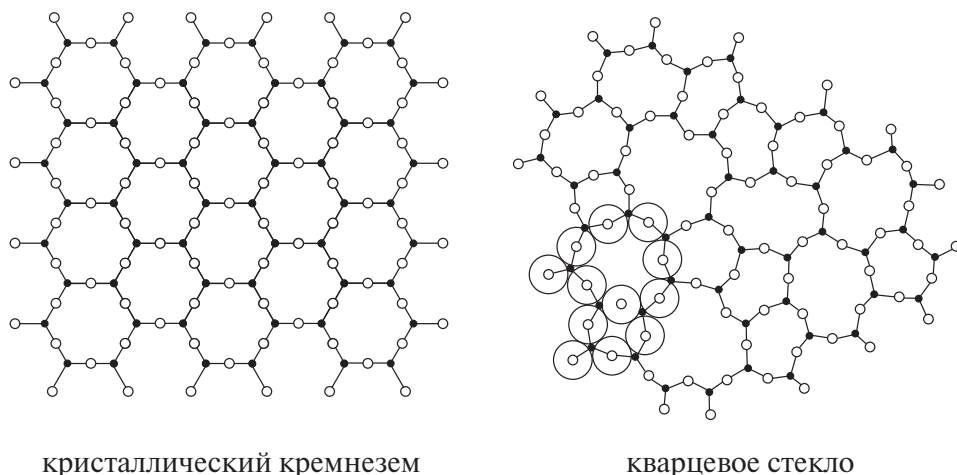


Рис. 22. Схемы структурных сеток

Помимо рассмотренных теорий строения стекла существуют также гипотезы Д. И. Менделеева, ионно-координационная (А. А. Аппен), ближнего порядка (П. П. Кобеко), агрегативная (О. К. Ботвинкин и др.), полимерная (В. В. Тарасов, Г. М. Бартенев), микрогетерогенная (Е. А. Порай-Кошиц, Р. Р. Фогель). До настоящего времени нет единой теории строения стекла. Предложенные другими авторами гипотезы уточняют и раскрывают основные гипотезы Захариасена и Лебедева.

3.2. Свойства стекол в расплавленном состоянии

Кристаллизационная способность. Под кристаллизационной способностью понимают склонность стекла к кристаллизации, т. е. температурные пределы, внутри которых оно может быть закристаллизовано. Кроме того, скорость кристаллизации необходимо знать, чтобы установить оптимальный режим варки стекла и выработки изделий, режим термообработки при производстве ситаллов.

Кристаллизационная способность расплавов определяется двумя факторами: скоростью образования центров кристаллизации (ЧЦ) и линейной скоростью роста кристаллов (СК).

Типичный ход изменения ЧЦ и СК по Тамману — Стукеему показан на рис. 23. Непосредственно ниже температуры плавления T_s или температуры ликвидуса имеется метастабильная зона (I), в которой центры кристаллизации практически не образуются, т. к. кристаллы растворяются в расплаве, но рост кристаллов возможен (если внесены затравки или зародыши образовались при более низкой температуре). Лишь после того, как система доведена до определенной степени переохлаждения, становится возможным самопроизвольное образование центров кристаллизации. При дальнейшем охлаждении и ЧЦ и СК возрастают, достигают максимума и затем вновь снижаются, стремясь к исчезающе малым значениям, благодаря тормозящему влиянию высокой вязкости в низкотемпературной метастабильной зоне II, кристаллы не образуются из-за высокой вязкости стекла. Максимумы на кривых ЧЦ и СК не совпадают, первый лежит при более низкой температуре. Стеклообразное состояние более устойчиво для систем, у которых максимумы раздвинуты широко и малы по величине. В отвердевшем стекле кристаллизация не происходит. Заштрихованный участок III показывает область, в которой совпадают явления образования центров кристаллизации и роста кристаллов. Именно в этой области наиболее вероятно возникновение и развитие процесса кристаллизации.

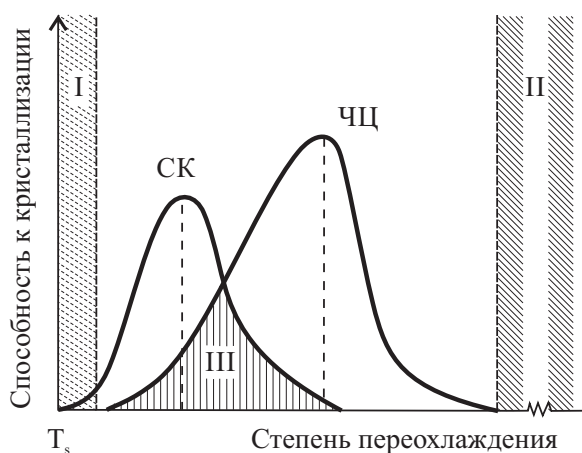


Рис. 23. Скорость образования центров кристаллизации (ЧЦ) и роста кристаллов (СК) как функция степени переохлаждения вязкого расплава

Кристаллизационная способность стекла зависит от химических связей, вязкости, вида сырья, взаимной растворимости отдельных компонентов, продолжительности выдерживания расплава при соответствующих температурах, наличия активаторов (катализаторов) кристаллизации и условий термообработки стекла. Наиболее активно стекло кристаллизуется на границах двух фаз при температурах, соответствующих вязкости стекла 10^3 – 10^4 Па·с.

Вязкость стекла — сила внутреннего трения, возникающая при движении одного слоя жидкости относительно другого при их взаимном перемещении. Эта сила F пропорциональна площади S соприкосновения слоев и градиенту скорости $\frac{dv}{dx}$:

$$F = \eta \cdot S \frac{dv}{dx},$$

где η — коэффициент внутреннего трения или коэффициент вязкости, зависящий от свойств расплава.

Если $\frac{dv}{dx} = 1$, $S = 1$, то $F = \eta$. Единица вязкости равна силе трения между двумя параллельными слоями, соприкасающимися по площади $S = 1$ при градиенте $\frac{dv}{dx} = 1$, Н·с/м² или Па·с.

Зависимость вязкости от температуры выражается уравнением Френкеля:

$$\eta = A e^{\frac{E_{\eta}}{RT}},$$

где E_{η} — энергия активации вязкого течения;

T — абсолютная температура;

R — газовая постоянная;

A — константа.

Графическая зависимость вязкости от температуры представлена на рис. 24, а. Принимая $B = \text{const} = \frac{E_{\eta}}{R}$, после логарифмирования уравнения Френкеля получаем $\ln \eta = A' + \frac{B}{T}$, что выражается прямой линией в координатах $\ln \eta - 1/T$ (рис. 24, б).

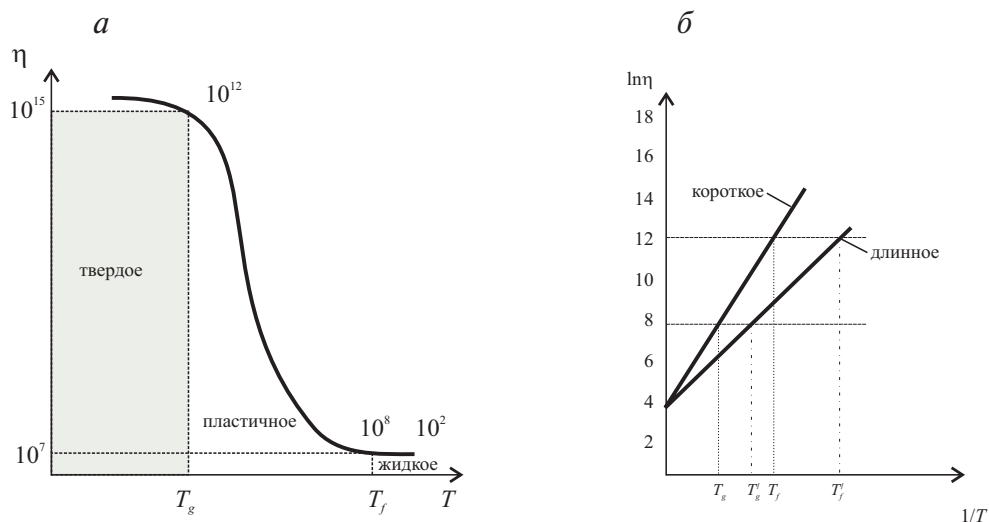


Рис. 24. Зависимость вязкости от температуры

С вязкостью стекол связаны технологические процессы производства стеклоизделий (табл. 12).

Таблица 12

Технологическая шкала вязкости

Вязкость, Па·с	Температура, °С	Процесс
$10^{14}–10^{19}$	23	Твердое состояние стекла
$10^{12}–10^{13}$	500–600	Отжиг стекла
$10^9–10^{11}$	800–900	Стекловарение
$10^2–10^8$	900–1000	Формование
$10–10^2$	1550	Варка

В зависимости от ширины интервала стеклования (рис. 24, б) стекла бывают «короткие» ($\Delta t = 150–200\text{ °С}$) и «длинные» ($\Delta t = 250–500\text{ °С}$). Длинные стекла считаются наиболее технологичными, т. к. формование стеклоизделий можно осуществлять в большем интервале температур.

Вязкость определяет состояние стекла: твердое, пластичное или жидкое. Формование стеклоизделий осуществляют в пластичном состоянии, соответствующем интервалу $T_g–T_f$ (рис. 24, а). Это аномальный интервал вязкости или интервал стеклования. Понятия о T_g и T_f были введены Тамманом. T_f — температура текучести (нем. *flüssigkeit* — жидкость), T_g — температура стеклования (нем. *glas* — стекло).

Поскольку в стекле расстояния между атомами и энергии их взаимодействия для различных пар соседних атомов различаются, то в струк-

туре стекла всегда имеется определенная доля атомов с энергией взаимодействия меньшей, чем в соответствующем кристалле. Эти атомы во многом и определяют пластические свойства стекла. Поэтому температуры T_g и T_f всегда лежат ниже температуры плавления $T_{пл}$ соответствующего кристалла и зависят от состава стекла. Температуры T_g и T_f являются характеристическими температурами на температурной зависимости вязкости стекол (см. рис. 24, а). Температура стеклования T_g соответствует вязкости $\eta = 10^{12,3}$ Па·с, температура текучести T_f соответствует вязкости $\eta = 10^8$ Па·с.

Вязкость зависит от химического состава стекла. Увеличивают вязкость SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , а снижают ее Na_2O , Li_2O , K_2O , CaO , MgO .

Поверхностное натяжение расплавов и твердых тел отражает действие межмолекулярных сил на частицы поверхностного слоя.

Мерой поверхностного натяжения является работа, которую необходимо совершить для образования единицы поверхности жидкости:

$$\sigma = \frac{A}{S} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}}.$$

Действие сил поверхностного натяжения направлено

на уменьшение площади поверхности или площади раздела фаз. От поверхностного натяжения зависят технологические процессы, сопровождающиеся изменением поверхности раздела фаз (газ—воздух): выдувание изделий, осветления и гомогенизации, вытягивания ленты стекла, а также взаимодействие стекломассы с огнеупорами.

Поверхностное натяжение зависит от химического состава стекла. Повышают поверхностное натяжение Al_2O_3 , ZrO_2 , а снижают его B_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 .

3.3. Свойства стекол в твердом состоянии

Свойства стекол в основном зависят от их химического состава. Аддитивность свойств стекла составу выражается как

$$k = k_1 m_1 + k_2 m_2 + \dots + k_i m_i,$$

где k — любое свойство стекла,

k_1, k_2, \dots, k_i — парциальный коэффициент этого свойства, вносимый в стекло соответствующим оксидом;

m_1, m_2, \dots, m_i — массовая или мольная доля оксида в стекле.

Плотность стекол зависит от их химического состава. Плотность кремнеземистого стекла составляет $2,2 \text{ г/см}^3$, оконного — $2,5 \text{ г/см}^3$, хрусталя — от 3 до 7 г/см^3 (в зависимости от состава).

Механическая прочность. Стекло — это абсолютно хрупкий материал. Хрупкие материалы при небольшом превышении предела прочности внезапно разрушаются.

Модуль упругости, т. е. отношение нагрузки к деформации, у стекол находится в пределах $44000\text{--}87000 \text{ МПа}$, прочность при сжатии стекла — $500\text{--}2500 \text{ МПа}$, прочность при изгибе стекла ниже — $30\text{--}120 \text{ МПа}$. Механическая прочность зависит от дефектов структуры и микротрещин. Повысить прочность стекла можно химическим травлением.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) характеризует относительное увеличение длины образца при нагревании на 1°К :

$$\alpha = \frac{l_1 - l_0}{l_0(T_1 - T_0)},$$

где l_0 — начальная длина образца при температуре T_0 ,

l_1 — длина образца при температуре T_1 .

Значение ТКЛР зависит от химического состава и может быть рассчитано по формуле Аппена:

$$\alpha = \frac{\sum \bar{\alpha}_i \cdot n_i}{\sum n_i},$$

где $\bar{\alpha}_i$ — приближенно-усредненная парциальная величина i -го компонента (его вклад в ТКЛР стекла);

n_i — количество молей i -го компонента.

Для стекол ТКЛР лежит в пределах $(5\text{--}120) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. ТКЛР обычных промышленных стекол находится в пределах $(70\text{--}90) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Малый ТКЛР (всего $5,8 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$) имеет кварцевое стекло. Стекла, содержащие большое количество щелочных оксидов, имеют высокий ТКЛР.

Термостойкость — способность стекла, не разрушаясь, противостоять резкому изменению температуры. При резком изменении температуры возникают термические напряжения, приводящие к разрушениям стеклянного изделия.

Для характеристики термостойкости стекол иногда используют критерий термостойкости Винкельмана — Шотта:

$$K = \Delta T = \frac{\sigma_{\text{раст}}}{\alpha \cdot E} \sqrt{\frac{\lambda}{c \cdot \rho}},$$

где $K = \Delta T$ — максимальный перепад температур, который может выдержать материал, не разрушаясь;

$\sigma_{\text{раст}}$ — предел прочности на растяжение;

α — ТКЛР;

E — модуль упругости стекла;

λ — теплопроводность;

c — теплоемкость,

ρ — плотность.

Термостойкость возрастает с увеличением предела прочности и снижением ТКЛР и модуля упругости. Наибольшее влияние на термостойкость оказывает ТКЛР. Наибольшую термостойкость имеет кварцевое стекло с малым ТКЛР, оно выдерживает перепад температур до 1000 °С. Боросиликатные стекла с малым содержанием щелочей и высоким содержанием кремнезема являются термостойкими, их используют для изготовления химической термостойкой посуды.

В процессе быстрого охлаждения поверхностные слои охлаждаются быстрее, чем внутренние. Поверхностные слои стремятся к сжатию, но внутренние, более горячие, препятствуют этому. В результате на поверхности стекла возникают растягивающие напряжения. При быстром нагреве на поверхности возникают напряжения сжатия. Поскольку стекло лучше работает на сжатие, то и нагреву оно противостоит лучше. Термостойкость зависит от состояния поверхности и однородности стекла. Сколы, царапины, трещины, неоднородность состава и плохой отжиг резко снижают термостойкость стекла.

Электропроводность характеризует способность стекла пропускать электрический ток под действием электрического поля и представляет собой величину, обратную удельному электрическому сопротивлению ρ . Единица измерения удельного электросопротивления — Ом·м, удельной электронной проводимости — Ом⁻¹·м⁻¹ или См/м. Проводимость в стеклах, в основном, обеспечивается ионами щелочных металлов, которые находятся не в составе кристаллической сетки, а в междоузлиях.

Электропроводность χ резко меняется с изменением температуры.

Для твердых стекол $\chi = Ae^{-\frac{E}{RT}}$, где A — константа, E — энергия активации. С увеличением температуры увеличивается подвижность частиц, снижается вязкость стекла и расплава, что также облегчает движение частиц. По К. С. Евстропьеву зависимость между вязкостью и электропроводностью силикатных расплавов выражается уравнени-

ем $\eta \cdot \chi^n = \text{const}$, где η — вязкость расплава, χ — удельная электропроводность, n — постоянная для стекла, не зависящая от температуры, больше единицы. Из уравнения следует, что электропроводность растет медленнее, чем снижается вязкость.

Для стекла в твердом состоянии $\chi = 10^{-13} - 10^{-14}$ См/м, а для расплава $\chi = 0,1 - 0,3$ См/м. При температуре ниже 100°C и во влажной атмосфере помимо объемной возникает и поверхностная электропроводность за счет образования на поверхности тончайшей пленки адсорбированной воды. Стекла в твердом состоянии являются диэлектриками. Из стекла изготавливают изоляторы и элементы микросхем.

Химическая устойчивость — способность стекла противостоять разрушающему действию воды, растворов солей, влаги и газов атмосферы, а также действию различных химических реагентов. Химическая устойчивость стекла достаточно высока, она зависит от его химического состава и природы действующего реагента. С увеличением содержания кремнезема возрастает химическая устойчивость стекла, с возрастанием содержания щелочных оксидов растет число разрывов связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, уменьшается степень полимеризации кремнекислородного каркаса, что ослабляет сопротивление стекла агрессивному воздействию химических реагентов. Разрушение стекла проявляется по-разному: иногда в виде иризирующей тонкой пленки на поверхности, иногда в виде капельного налета, белесоватых пятен и т. п.

По характеру воздействия реагенты делятся на две группы:

- реагенты, действующие на стеклообразные силикаты, но не действующие на кремнекислородный каркас (вода, кислоты, нейтральные и кислые растворы солей);
- реагенты, действующие на кремнекислородный каркас (щелочи, щелочные карбонаты, HF).

При воздействии первых разрушаются силикаты с образованием геля кремниевой кислоты, образующего на поверхности защитную пленку, в результате чего дальнейшее разрушение замедляется.

Чаще стекло подвергается действию воды, поэтому определяют водоустойчивость: порошок стекла подвергают воздействию воды и определяют титрованием количество щелочи, перешедшей в воду.

При взаимодействии с водой или влагой воздуха щелочные силикаты гидролизуются:



В результате гидролиза на поверхности останется пленка кремнезема. Для дальнейшего прохождения реакции необходимо, чтобы вода прориффундировала через слой кремнеземистой пленки. Пленка защищает стекло от дальнейшего взаимодействия, щелочь вымывается с водой. Если действуют пары воды, то щелочь остается на поверхности и разрушает пленку, идет дальнейшее взаимодействие с водой.

Реагенты второй группы разрушают непосредственно кремнекислородный каркас стекла. Скорость разрушения постоянна. Химическая стойкость к этим реагентам у стекла ниже, чем к реагентам первой группы.

Оптические свойства стекла. Прозрачность стекол для лучей видимого света определяется следующими особенностями в структуре стекла:

- в стекле отсутствуют структурные образования, размеры которых находились бы в пределах видимости;
- нет поверхности раздела фаз, которая преломляет и рассеивает свет;
- в стекле нет свободных электронов, которые взаимодействуют с электромагнитными волнами света, поглощают их.

При прохождении луча света из одной среды в другую направление луча изменяется. Отношение синусов углов, образуемых лучом света, с нормалью и поверхности раздела между средами, называется показателем преломления (рис. 25).

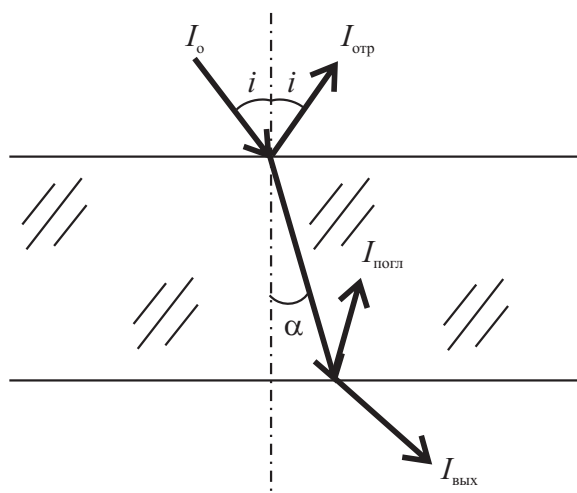


Рис. 25. Прохождение луча света через плоскопараллельную пластинку

Показатель преломления стекла показывает, во сколько раз скорость света в вакууме больше скорости света в данной среде: $n = \frac{\sin i}{\sin \alpha} > 1$, табл. 13.

Таблица 13

Некоторые физические свойства различных видов стекла

Стекло	Кварцевое	Листовое	Хрусталь
Плотность, г/см ³	2,2	2,5	7–7,5
Показатель преломления	1,46	1,48–1,50	1,96

Двойное лучепреломление. Если стекло хорошо отождено, в нем нет напряжений, то оно изотропно. Если напряжения присутствуют, то возникает двойное лучепреломление, как у кристаллов кварца, слюды, гипса и др. Это разложение световой волны плоскополяризованного света на два луча, поляризуемых во взаимно перпендикулярных плоскостях, — обыкновенный и необыкновенный. Лучи распространяются с различными скоростями. Если на выходе из стекла лучи свести в одну плоскость, то будет наблюдаться разность хода лучей, они будут складываться или вычитаться.

На явлении двойного лучепреломления основан контроль отжига изделий — определение максимальных остаточных напряжений после выработки стекла.

Если в стекле присутствуют напряжения, то лучи распространяются с различными скоростями. Плоскости колебаний, полученные в результате двойного лучепреломления, совпадают со взаимно перпендикулярными плоскостями действующих в стекле напряжений. Если стеклянную пластинку растягивать по оси x и y , то при наличии напряжения плотность стекла снижается.

Величина напряжений в стекле будет пропорциональна разности хода лучей l и скорости распространения Δ :

$$\sigma_{xy} = \frac{\Delta}{b \cdot l},$$

где $\Delta = c_x - c_y$ — скорость распространения света,
 b — коэффициент.

3.4. Сырьевые материалы

Качество сырьевых материалов оказывает большое влияние на процесс варки стекла и качество готовых изделий.

Компоненты стекла по своей структурной роли разделяют на три группы:

- 1) *стеклообразователи*: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 . Они способны образовывать крупные комплексные ионы, формирующие расплав с высокой вязкостью в определенном температурном интервале;
- 2) *модификаторы*: Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO . Эти оксиды не входят в состав структурной сетки. Они располагаются в промежутках между структурными элементами и варьируют свойства расплава и стекла;
- 3) *промежуточные*: Al_2O_3 , BeO , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , PbO .

Сырьевые материалы для производства стекла разделяют на основные и вспомогательные.

Основные материалы — те сырьевые материалы, с которыми в стекло вводятся стеклообразователи, промежуточные оксиды и модификаторы. Основные материалы содержат оксиды, образующие основу стекла и определяющие его свойства.

Вспомогательные материалы — те сырьевые материалы, которые вводятся для придания необходимых свойств стекломассе и готовым стеклянным изделиям. К ним относятся восстановители, окислители, красители, осветлители, обесцвечиватели, ускорители варки.

Сырьевые материалы бывают природные (кварцевый песок, доломит, мел), синтетические (сода, бура, свинцовый сурик) и отходы производства (шлак, шлам, стеклобой). Применение стеклобоя не только облегчает процесс стекловарения, но и позволяет утилизировать битое стекло, возникающее на различных стадиях выработки и обработки стеклоизделий.

Желательно, чтобы сырьевой материал содержал возможно большее число оксидов. Природные материалы, как правило, содержат несколько полезных оксидов.

При выборе сырья одним из важных критериев является стоимость. Предпочтение отдают природным сырьевым материалам. Стоимость определяется с учетом затрат на транспортировку, поэтому стремятся использовать, как правило, местное сырье.

Сырьевые материалы для ввода оксидов-стеклообразователей

В силикатных стеклах основным компонентом является *оксид кремния* SiO_2 . Кремнезем повышает вязкость расплава, придает стеклу механическую прочность и химическую устойчивость, повышает термостойкость и снижает температурный коэффициент линейного расширения. Содержание SiO_2 в стекле — 70–80 %.

Существуют различные природные виды кремнезема: кристаллический — кварц, скрытокристаллический халцедон, агат, кремень; аморфный — опал, трепел, диатомит, опока. Для ввода SiO_2 используют, в основном, кварцевый песок, реже — жильный кварц, песчаник, кварцит. В составе кварцевого песка содержание SiO_2 должно быть не менее 98 %, а окрашивающих примесей (Fe_2O_3 , Cr_2O_3) — минимальным (0,2–1 %). Лимитируется также содержание TiO_2 , придающего стеклу желтую окраску. Другими нежелательными примесями в кварцевом песке являются тяжелые минералы (хромит, магнетит, оливин, рутил, шпинель, циркон, топаз), которые не растворяются в расплаве и могут образовывать пороки в виде точек («непровар»). От тяжелых минералов избавляются с помощью просева.

В боратных стеклах (оптическое стекло, эмаль, глазурь) основным сырьевым материалом является *оксид бора* B_2O_3 . Он повышает химическую устойчивость стекла, термостойкость, улучшает механические и оптические свойства, снижает температурный коэффициент линейного расширения, сокращает время варки.

Для ввода B_2O_3 в качестве сырья используется борная кислота и бура. Это дорогостоящие сырьевые материалы, получаемые искусственно из природных материалов (колеманита, пандермита, борокальцита, бората кальция и др.), содержащих борный ангидрид. Борная кислота H_3BO_3 содержит 56,45 % B_2O_3 и 43,55 % H_2O . При нагревании кислота обезвоживается, превращаясь в B_2O_3 .

Предпочтительнее использовать буру, т. к. водная бура разлагается по реакции



внося в состав стекла помимо B_2O_3 еще и Na_2O . Бура содержит 36,65 % B_2O_3 , 16,2 % Na_2O и 47,15 % H_2O . Применяют также кальцинированную буру, получаемую прокаливанием десятиводной буры.

В фосфатных стеклах, являющихся хорошими теплозащитными материалами, поглощающими ИК- и пропускающими УФ-излучение, основным компонентом является *фосфорный ангидрид* P_2O_5 . Широко используется P_2O_5 и в производстве цветных стекол. В его присутствии получают наиболее яркие и чистые цвета стекол и эмалей. В состав стекла P_2O_5 вводят в виде солей фосфорной кислоты, содержащих кальций (суперфосфат, костная мука и др.). Также применяют фосфат аммония, апатитовый концентрат и др.

Сырьевые материалы для ввода оксидов-модификаторов

Щелочноземельные оксиды CaO и MgO являются важнейшими оксидами при изготовлении стекла. Суммарное содержание их в стекле около 10 %. *Оксид кальция* CaO улучшает варочные свойства стекла, способствует осветлению стекломассы, повышает химическую устойчивость и механическую прочность стекла. *Оксид магния* MgO повышает механическую прочность и химическую устойчивость стекла. При замене CaO на MgO снижается склонность к кристаллизации. Изменяя соотношение CaO : MgO , можно регулировать «длину» стекла. С увеличением содержания MgO стекло становится «длиннее», его термостойкость повышается.

Сырьевыми материалами для ввода CaO являются известняк, обожженная известь, мел, мрамор, доломит; для ввода MgO — доломит, магнезит, доломитизированный известняк. Известняк содержит до 53 % CaO , мел — до 99,55 %. Доломит содержит нежелательные примеси Fe_2O_3 . Ограничения по содержанию красящих примесей для оконного стекла — 0,3 %, технического — 0,1 %, сортового — 0,05 %.

Щелочные оксиды Na_2O , K_2O , Li_2O снижают температуру варки стекла за счет разрыва кремнекислородного состава стекла по реакции диспропорционирования $\equiv Si - O - Si \equiv + Na_2O \rightarrow 2(\equiv Si - O^- \dots Na^+)$, благодаря чему уменьшается размер частиц и увеличивается их подвижность. Это способствует плавлению сырьевых материалов, снижению вязкости стекломассы и образованию однородного стекла. Суммарное содержание щелочных оксидов в стекле 15 %.

Оксид натрия Na_2O сокращает время варки, увеличивает ТКЛР стекла. *Оксид калия* K_2O в меньшей степени снижает вязкость расплава. При замене 1–3 % Na_2O на K_2O снижается склонность к кристалли-

зации, улучшается белизна стекла. *Оксид лития* Li_2O повышает термостойкость стекла.

Сырьевые материалы для ввода щелочных металлов все синтетические, дорогостоящие. *Оксид натрия* можно вводить из соды Na_2CO_3 и сульфата натрия Na_2SO_4 . Из соды в стекло переходит 58,5 % Na_2O , а из сульфата — 43,7 %. Следовательно, для введения одного и того же количества Na_2O необходимо взять сульфата на 34 мас. % больше, чем соды. Применение сульфата натрия в стекольной промышленности ограничивается тремя факторами:

- разложение сульфата натрия по реакции $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$ связано с выделением вредного газа в атмосферу;
- сульфат натрия вызывает гидратацию и расслоение шихты и замедляет стадию варки стекла;
- сульфат натрия сильно разъедает огнеупоры печи.

Сульфат натрия необходимо сначала восстановить по реакции $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{NaOH} + \text{SO}_2 \uparrow$

Едкий натр NaOH — достаточно дешевый продукт, т. к. является побочным продуктом при получении хлора из NaCl . Замена Na_2CO_3 на NaOH позволяет снизить температуру варки, уменьшить пыление и унос шихты.

Применение *натриевой селитры* NaNO_3 ограничено в связи с выделением NO и NO_2 до 1–2 %.

Оксид калия вводят в основном с помощью поташа K_2CO_3 , редко — калиевой селитры KNO_3 . Калиевая селитра используется обычно в качестве осветлителя в количестве 1 %. Содопоташная смесь — побочный продукт при переработке нефелинового концентрата, содержащий 93,5 % $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$, в том числе 5–6 % K_2O .

Оксид лития используется при производстве термостойкого стекла, ситаллов. В качестве сырья используется карбонат лития Li_2CO_3 .

Сырьевые материалы для ввода промежуточных оксидов

Промежуточные оксиды совместно с оксидами-стеклообразователями участвуют в образовании стекла.

Глинозем Al_2O_3 — важнейший промежуточный оксид. Он предотвращает кристаллизацию стекла, повышает химическую устойчивость, делает стекло «длинным». В составе стекла его содержание невелико:

в оконном стекле — 1,5–1,8 %, в оптическом (легкий крон) — до 7 %, в жаропрочном — до 10 %.

Глинозем вводится с помощью пегматита, полевого шпата, полевошпатового концентрата, нефелина, каолина. Для синтеза стекол с повышенной теплопроводностью используют технический глинозем и гидрат оксида алюминия.

Предпочтение отдается сырью с высоким содержанием щелочей (полевой шпат, нефелиновый концентрат), т. к. при этом снижается потребление дорогостоящей соды для введения Na_2O .

Оксид свинца PbO входит в состав хрусталей (18–26 %), оптических стекол (флинты), эмалей. Он повышает плотность стекла, показатель преломления, снижает твердость стекла, химическую устойчивость.

Оксид свинца вводится в виде свинцового глета (желтый оксид свинца) и свинцового сурика (красный оксид свинца), иногда — в виде карбоната свинца PbCO_3 (отход производства). Следует помнить об агрессивном действии свинецсодержащих расплавов на огнеупоры, снижающем кампанию печи.

Оксид бария BaO широко используется в производстве оптических стекол и бариевого хрусталя, где вместо PbO содержится 13–18 % BaO . Оксид бария ускоряет варку стекла, повышает химическую устойчивость и показатель преломления стекла. Для ввода BaO используется сульфат бария (содержание BaO 65,6 %), карбонат бария (77,7 % BaO) или нитрат бария (58,6 % BaO).

Оксид цинка ZnO используется в производстве оптического стекла (до 5 %), хрусталя, сортовой посуды, молочного стекла. При обесцвечивании стекла селеном снижает улетучивание селена. Оксид цинка повышает термо- и химическую устойчивость стекла, увеличивает показатель преломления. Оксид цинка вводят в виде цинковых белил, где содержится 99,5–99,7 % ZnO .

Оксид титана TiO_2 и *оксид циркония* ZrO_2 вводят в стекло в малых количествах (1–2 %) для получения глушеного молочного стекла, эмалей и глазурей. При замене оксида кремния на оксид титана повышается химическая устойчивость стекла, особенно по отношению к воде и кислотам. Оксид титана применяют в производстве защитных стекол, т. к. он обеспечивает поглощение стеклом УФ-лучей. Оксид циркония используется в производстве химически и термически стойкого, а также оптического стекла. Для ввода TiO_2 используют титановые белила, для ввода ZrO_2 — природный минерал циркон ZrSiO_4 или циркониевый концентрат.

Использование горных пород и отходов производства

Рекомендуется использовать комплексное сырье, содержащее сразу несколько компонентов. Например, горная порода вулканического происхождения нефелиновый сиенит $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$. В нем содержится до 20–30 % щелочей, что позволяет снизить использование дорогостоящей соды при производстве стекла. Горные породы в большинстве случаев отличаются непостоянством состава и наличием примесей (содержание Fe_2O_3 1–5 %).

В качестве отходов производства используют доменные шлаки и шламы цветной и черной металлургии. Они могут использоваться в производстве окрашенного стекла. Регулируя соотношения между компонентами в нужных пропорциях, можно получать черную облицовочную плитку, шлакоситаллы и др.

Стеклобой позволяет экономить сырье (особенно соду) и электроэнергию, за счет того, что при его использовании жидкая фаза появляется при более низкой температуре.

Вспомогательные материалы

Осветлители — сырьевые материалы, способствующие освобождению стекломассы от видимых газовых включений. Их вводят в количестве 0,5–1 %. К осветлителям относятся Na_2SO_4 , NH_4Cl , As_2O_3 , Sb_2O_3 , CeO_2 , NaCl , NH_4NO_3 и др. Разлагаясь в коротком температурном интервале, они образуют крупные пузырьки газа, которые увлекают за собой массу более мелких пузырьков, и тем самым удаляются из стекломассы.

Обесцвечиватели — вещества, способствующие снижению или ослаблению нежелательного цветового оттенка. Существует три способа обесцвечивания: химическое, физическое и смешанное.

При химическом обесцвечивании с изменением степени окисленности красящего оксида меняется интенсивность окрашивания $\text{Fe}^{2+}\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{O}_3$. Применяются As_2O_3 , Na_2SO_4 , Sb_2O_3 .

При физическом обесцвечивании добавляют вещества, окрашивающие стекломассу в цвет, дополнительный к тому, какой надо исключить. При этом общая прозрачность снижается. Используют оксиды Mn , Ni , Co и др.

Смешанным обесцвечивателем является пиролюзит Mn_2O_3 . При температуре варки он выделяет кислород по реакции $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$, а образовавшийся MnO окрашивает расплав в дополнительный розовый цвет.

Красители — химические соединения, позволяющие придать стеклу любую окраску. Стекло при взаимодействии с электромагнитными волнами света может поглощать их по всему видимому спектру (интегральное поглощение) или избирательно (спектральное). Существует три вида красителей: ионные, молекулярные, коллоидные. Принцип работы определяется электронным состоянием оболочки.

Ионные красители — оксиды $3d$ и $4f$ переходных металлов (Cr , Ti , V , Co , Ni , Fe , Mn , Se) и оксиды редкоземельных элементов, которые являются очень слабыми красителями и вводятся в количестве 2–3 %.

Молекулярные красители — соединения из крупных катионов и анионов CdS , CdSe , FeS , As_2S_3 . Красители образуют в стекле сложные соединения, а конечная окраска стекла достигается при его тепловой обработке (наводке). Причиной окрашивания является не рост кристаллов, а образование молекулярных окрашивающих центров.

Коллоидные красители — металлы в коллоидном состоянии (Cu , Ag , Au) в количестве 0,05–0,1 %. Коллоидные центры окраски возникают в результате восстановления ионов до атомов. Такие атомы являются центрами агрегатов, которые при тепловой обработке или действии восстановителей образуют коллоидные частицы. При размерах коллоидных частиц менее 5 нм получаются бесцветные стекла. При наводке происходит рост частиц. Частицы размером 40–100 нм поглощают свет. Золото окрашивает стекло в пурпурный цвет, серебро дает золотисто-желтый цвет, медь — красный.

Глушители — вещества, при введении которых стекло приобретает способность рассеивать свет, т. е. становится глушеным, непрозрачным, молочным, матовым. К глушителям относятся фосфорные соединения (фосфорнокислый натрий $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, апатитовый концентрат $\text{Ca}_4(\text{CaF})\text{PO}_4$, костная мука), фториды (CaF_2 , Na_2SiF_6), фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Соединения фтора загрязняют окружающую среду, поэтому применяются соединения фосфора. Глушители способствуют образованию центров кристаллизации, но при этом снижают скорость роста кристаллов. Глушители придают стеклу молочно-белый цвет.

Ускорители варки стекла — вещества, снижающие температуру и время варки стекла. Ускорители добавляют в шихту в количестве 0,5–1 % сверх 100 %. Фториды вызывают появление жидкой фазы при более низких температурах и увеличение скорости процесса силикатообразования. Силикатообразование заканчивается быстрее за счет повышения теплопроводности шихты, содержащей фториды. Коэффициент поглощения тепловой энергии в шихте с фторидами выше, чем в обычной шихте, однако фториды сильно загрязняют окружающую среду и разъедают огнеупоры, снижая кампанию печи.

Окислители и восстановители добавляют для создания среды при варке стекла, например, для предотвращения восстановления оксидов свинца при варке свинцовых оптических стекол или варке свинцового хрусталя. Основные окислители — NaNO_3 , KNO_3 , As_2O_3 , Sb_2O_5 , CeO_2 , MnO_2 , они повышают окислительные свойства расплава. Основные восстановители — C , Sb_2O_3 , SnO , SnCl_2 , соединения серы BaS , Na_2S , ZnS , они повышают восстановительные свойства расплава.

3.5. Производство стекла

В производстве стеклянных изделий можно выделить три основные стадии: приготовление шихты, варка стекла, выработка стеклоизделий.

Приготовление шихты

Из сырьевых материалов в заданном соотношении составляют стекольную шихту — однородную смесь предварительно подготовленных и отвешенных по заданному рецепту сырьевых материалов. Простейший состав стекла: SiO_2 75–78 % (кварцевый песок), Na_2O 14–16 % (сода), CaO 6–8 % (известняк).

Основное требование к шихте — однородность. Она обеспечивается рациональным зерновым составом, оптимальной влажностью, качеством смешения и отсутствием расфракционирования в технологическом потоке. Размер частиц стекольной шихты находится в интервале 0,7–1,1 мм. Во избежание расфракционирования в зависимости от плотности конкретного сырьевого компонента подбирают

требуемый размер зерна, например, при плотности кварцевого песка $\rho_s = 2,65 \text{ г/см}^3$ размер частиц составляет 0,8–0,9 мм, известняка $\rho_c = 2,70 \text{ г/см}^3$ — 0,7–0,8 мм, соды — $\rho_N = 2,55 \text{ г/см}^3$ — 1,0–1,1 мм.

Чтобы предотвратить расслаивание стекольной шихты, ее увлажняют. При этом между частицами диоксида кремния и других твердых компонентов образуются прослойки жидкости, которые постепенно растворяют кристаллы соды, поташа, сульфата и некоторых других составляющих. Растворение солей улучшает смачивание зерен песка и способствует их обволакиванию пленкой из кристаллического осадка. При этом наблюдается лучший контакт между компонентами, что ускоряет реакции силикатообразования.

Количество воды, подаваемой для увлажнения кварцевого песка, зависит от его исходной влажности и должно быть таким, чтобы содовая шихта имела влажность 4–5 %, а сульфатная — 4–7 %. Качество перемешивания можно улучшить, подавая в смеситель подогретую до 50–60 °С воду.

Эффективными способами сохранения однородности шихты являются брикетирование и гранулирование.

Расчет состава стекольной шихты

Расчет основан на химическом анализе сырьевых материалов и заданном составе стекла. Задачей расчета является определение количества вводимых компонентов. Допускается, что стекло образовано только из оксидов, и летучесть их при варке незначительна. Многие компоненты при температуре варки стекла частично улетучиваются, для получения требуемого содержания в составе стекла их вводят в шихту в некотором избытке. Летучими компонентами являются:

Оксид	B_2O_3	PbO	ZnO	K_2O	Na_2O через соду	Na_2O через сульфат	P_2O_5	F
Улетучивание, %	15–20	1,4	4	5	3,2	5	7,5	30

Если материалы содержат летучие вещества (вода, газы при разложении), то такие материалы следует взять в избытке. Химический состав сырьевых материалов, применяемых для ввода в состав шихты оксидов, оформляют в виде табл. 14.

Таблица 14

Химический состав сырьевых материалов

Сырьевой материал	Содержание оксидов, мас. %							Кол-во
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	$\Delta m_{\text{прк}}$	
Кварцевый песок	98,95	—	0,58	—	0,64	0,13	0,11	x
Сода	—	57,2	—	—	—	—	42,8	t
Мел	1,47	—	53,9	—	—	0,6	43,9	g
Доломит	3,2	—	27,06	19,62	2,57	0,53	47,77	y
Глинозем	0,4	—	0,35	—	97,9	0,05	1,29	z

Заданный состав стекла следующий, мас. %:

SiO₂ 71, Na₂O 15,5, CaO 8,5, MgO 3,5, Al₂O₃ 1,5.

Чтобы определить необходимое количество каждого материала в составе шихты, составляют расчетные уравнения. Количество таких уравнений равно обычно числу оксидов, содержащихся в стекле. Для составления уравнений вводят условные обозначения, представленные в столбце таблицы «Количество».

$$\text{SiO}_2: 71 = 0,9895x + 0,0147g + 0,032y + 0,004z$$

...

Составляем аналогичные уравнения для оставшихся оксидов.

После решения системы уравнений получим: $x = 71,09$, $t = 27,10$, $g = 6,08$, $y = 17,84$, $z = 0,60$, сумма 122,71 мас. ч.

Необходимо учесть потери на улетучивание. В процессе варки улетучивается 3,2 % соды, поэтому ее количество нужно увеличить: $27,1 \cdot 1,032 = 27,97$ мас. ч. Таким образом, в состав шихты на 100 мас. ч. стекломассы необходимо ввести: кварцевого песка 71,09, соды 27,97, мела 6,08, доломита 17,84, глинозема 0,6. Итого — 123,58 мас. ч. Здесь 23,58 м. ч. включает потери при прокаливании и улетучивание Na₂O.

Для проверки правильности расчета и соответствия состава стекла заданному определяем количество оксидов, вводимых в стекломассу (мас. %).

Содержание оксидов, вводимых с каждым компонентом рассчитываем следующим образом:

$$\text{с кварцевым песком вводится: } S = \frac{71,09 \cdot 98,95}{100} = 70,34,$$

$$C = \frac{71,09 \cdot 0,58}{100} = 0,41,$$

$$A = \frac{71,09 \cdot 0,64}{100} = 0,45,$$

$$F = \frac{71,09 \cdot 0,13}{100} = 0,09,$$

$$\Delta m = \frac{71,09 \cdot 0,11}{100} = 0,08.$$

Аналогично проводим расчеты с содой, мелом, доломитом, глиноземом.

Окончательные составы шихты и стекла, полученные по расчету, сведены в табл. 15.

Таблица 15

Расчетные составы шихты и стекла

Сырьевой материал	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	$\Delta m_{\text{прк}}$
Песок	70,34	—	0,41	—	0,45	0,09	0,08
Сода	—	15,5	—	—	—	—	11,6
Мел	0,09	—	3,28	—	—	0,04	2,67
Доломит	0,57	—	4,83	3,50	0,46	0,09	8,52
Глинозем	—	—	—	—	0,59	—	0,01
Состав стекла	71,00	15,50	8,52	3,50	1,50	0,22	22,88

Выход стекла при стеклообразовании определяют из соотношения:

122,49 мас. ч. шихты — 100 мас. ч. стекла;

100 мас. ч. шихты — x мас. ч. стекла:

$$x = \frac{100 \cdot 100}{122,49} = 81,64\%.$$

Угар шихты составляет $100 - 81,64 = 18,36\%$.

Состав шихты на 100 мас. ч. песка пересчитывают следующим образом. Необходимое количество доломита:

72,04 мас. ч. песка — 20,39 мас. ч. доломита;

100 мас. ч. песка — x мас. ч. доломита:

$$x = \frac{20,39 \cdot 2,57}{100} = 0,52 \text{ мас. ч.}$$

Аналогично подсчитывают количество других материалов (мас. ч.): песок — 100; доломит — 28,3; глинозем — 1,44; сода — 36; мел — 2,73.

Производство стекла включает следующие операции: приготовление стекольной шихты → варка стекла (печной цех) → выработка стеклоизделий. Технологическая схема подготовки стекольной шихты приведена на рис. 26. Особенность технологической схемы — двухступенчатое смешение. Сода растворяется в воде. При одноступенчатом смешении сода образует комочки, которые не распределяются равномерно, поэтому песок увлажняют водой с добавлением жидкого стекла. На поверхности каждой песчинки образуется слой с равномерно распределенной содой. На данной стадии контролируют состав шихты, ее влажность и однородность.

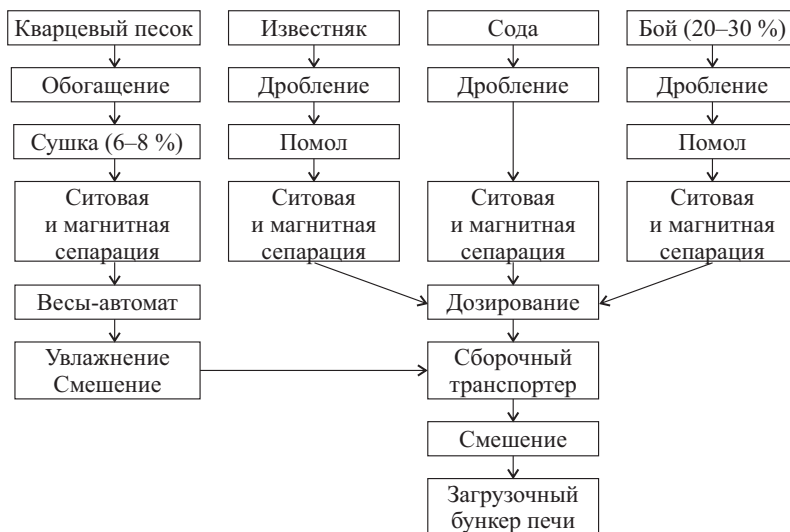


Рис. 26. Технологическая схема подготовки стекольной шихты

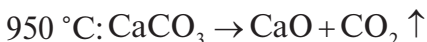
Варка стекла

При варке стекла выделяют следующие основные стадии:



Силикатообразование. На этом этапе образуются силикаты и другие промежуточные соединения, появляется жидкая фаза за счет плавления эвтектических смесей и солей. К концу этого этапа в шихте нет

отдельных компонентов. Возникшие в шихте силикаты и непрореагировавшие компоненты вместе с жидкой фазой образуют плотную спекшуюся массу.



780–880 °C: появление жидкой фазы за счет плавления двойных карбонатов.

Для обычных стекол первый этап завершается при 950–1150 °C.

Стеклообразование. Образовавшийся на первой стадии спек с повышением температуры плавится, завершаются реакции силикатообразования, происходит взаимное растворение силикатов. Стекломасса становится прозрачной, в ней отсутствуют отдельные непроваренные части шихты. Расплав более или менее однороден, пронизан большим числом пузырьков, содержит нерастворившиеся зерна кремнезема. На этой стадии кварцевый песок растворяется в расплаве силикатов Na и Ca. Второй этап заканчивается для большинства стекол при 1200–1250 °C.

Осветление происходит при максимальной температуре варки (1450–1550 °C) за счет дегазации. На этом этапе вязкость расплава минимальна. Скорость движения пузырьков определяется как

$$v = k \frac{\pi r^2 (\rho_{\text{ст}} - \rho_{\text{г}})}{\eta},$$

где $k \approx \frac{1}{3}g$ — константа;

r — радиус пузырька;

η — вязкость;

$\rho_{\text{ст}}$ — плотность стекломассы;

$\rho_{\text{г}}$ — плотность газа в пузырьке.

Гомогенизация — перемешивание и выравнивание стекломассы по химическому составу. На третьем этапе стекломасса становится однородной. Гомогенизация и осветление протекают одновременно при одних и тех же температурах. Однородность стекломассы определяют по показателю преломления (сравнивают в разных частях печи, разница Δn не должна превышать 0,0005).

Студка — снижение максимальной температуры на 200–300° для получения определенной вязкости стекломассы с целью выработки изделий. В стекле после осветления остается некоторое равновесное количество газовых включений, растворенных и невидимых. При нарушении режимов студки это равновесие нарушается, и пузырьки газа выделяются как видимые включения.

Разделение процесса стекловарения на пять этапов условно. В реальных промышленных условиях эти этапы накладываются друг на друга, и разделить их не всегда возможно. Только первый и пятый этапы разделены в ванной печи пространством и временем. Второй, третий и четвертый этапы начинаются одновременно и совмещаются до завершения этапа стеклообразования, третий и четвертый затем идут нераздельно.

Пороки стекломассы

Пороками стекла называют инородные включения. Они чаще всего вызваны нарушением режимов варки. Все пороки ухудшают качество изделий из стекла и увеличивают количество брака. Различают три вида пороков: газовые, стекловидные и кристаллические.

Газовые включения различаются по форме, размеру и цвету. Пузыри диаметром 0,8 мм и более образуются с падением капли со свода печи. Пузыри диаметром менее 0,8 мм называют мошкой, они являются результатом нарушения режимов студки.

К *стекловидным включениям* относятся свили и шлиры. *Свили* — прозрачные нитевидные включения стекла другого состава. Причины их образования разнообразны: использование боя другого состава, нарушение химического состава шихты, неоднородное смешение, температурный режим. Свили бывают поверхностными, образующими соответствующий рельеф, и внутренними, заключенными в объеме стекла. Свили отличаются от основной массы показателем преломления. *Шлиры* — более грубые стекловидные включения: капли, бугорки, узлы. Причиной их образования может быть падение капель со свода печи.

Кристаллическими включениями считают твердые включения или камни в стекле. Они могут быть шихтные, припасные, камни кристаллизации (рух). Пороки могут появиться из шихты (непроплавленные кусочки) или из припаса (кусочки огнеупоров). Камни кристаллизации возникают при кристаллизации стекломассы, нарушении режима выработки, низкой скорости студки.

Печи для варки стекла

В промышленности используют два типа стекловаренных печей, отличающихся характеристиками теплового режима и технологического процесса, табл. 16.

Таблица 16

Типы стекловаренных печей

Тип печи	Режим работы	Расход топлива, т/сут	Расход тепла, МДж/кг стекломассы	КПД, %
Горшковые	периодический	6–30	20–40	6–8
Ванные	непрерывный, периодический	30–300	8–15	50–80

Горшковые печи используют при малотоннажном производстве: оптическое, хрустальное, цветное стекло. Для таких печей характерен индивидуальный режим работы. В печи различают верхнее и нижнее строение: свод и под соответственно.

Горшки (от 2 до 16 шт.) объемом 100–1000 л выполняют из огнеупорного материала. Пламя может быть снизу, что приводит к износу горшков и пода печи, или сверху, что чревато неравномерным прогревом. Шихту в горшки подают по частям на стадиях I и II (рис. 27). Недостатком варки в горшковых печах является неполное использование пода печи.

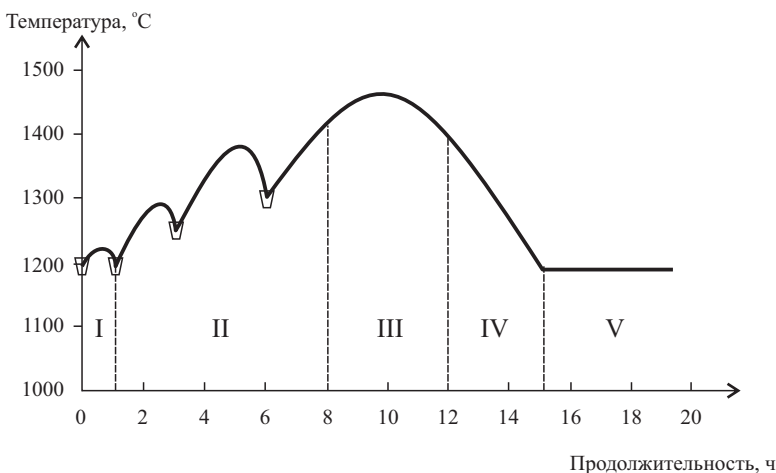


Рис. 27. Температурная кривая варки стекла в горшковой печи:

I — разогрев; II — варка; III — осветление; IV — студка; V — выработка

Ванные печи непрерывного действия — более совершенные тепловые агрегаты (рис. 28).

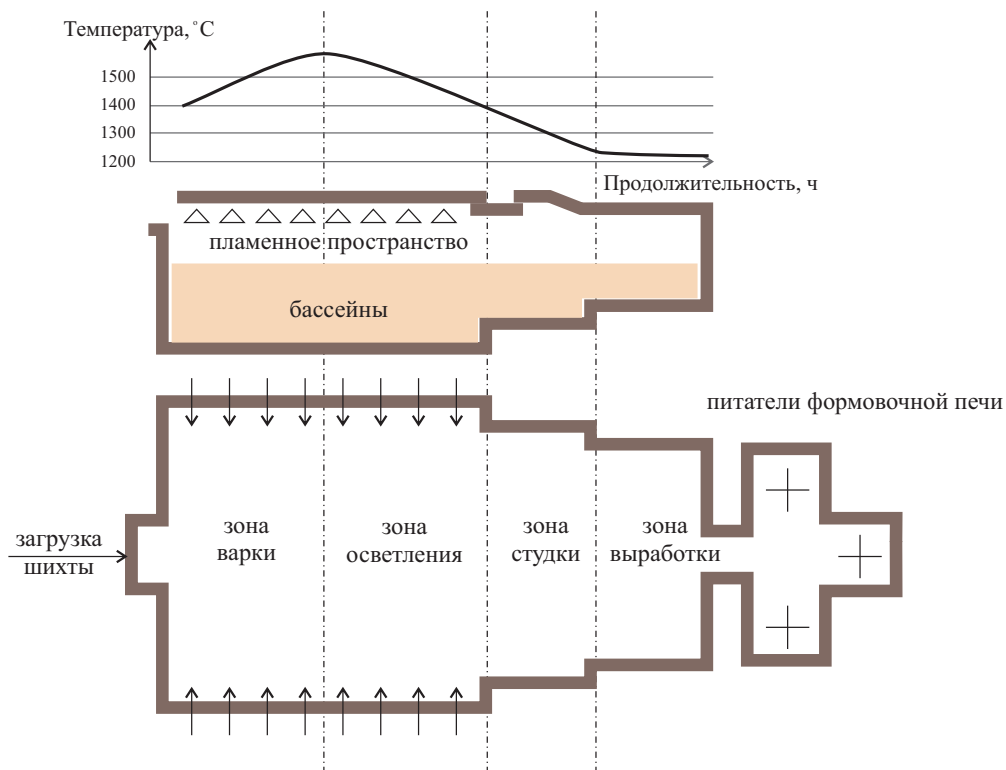


Рис. 28. Схема ванной печи

Размеры стекловаренных печей зависят от их производительности: 1–2 т/сут — для производства изделий для быта, 800–1000 т/сут — для листового стекла.

Формование стекла

Стекло как объект формования не имеет себе равных по исключительной способности к формованию. Приобретая текучесть, стекло легко растекается по поверхности, отливается в форму, вытягивается в виде ленты, стержней и полых цилиндров (труб) или раздувается газом в тонкие волокна. Находясь в пластическом состоянии, стекло поддается выдуванию, прессованию в прокатке и становится плоским листом или профилированным изделием.

Свойства стекла как объекта формования

Процесс формования стекла связан с переходом через всю область стеклования, т.е. осуществляется в широком диапазоне изменения температур. Верхняя граница формования значительно превосходит температуру перехода стекла в вязкотекучее состояние T_f , а нижняя граница соответствует температуре стеклования T_g . Интервал $T_g - T_f$ — аномальный интервал температуры (см. рис. 24, а).

Характер изменения вязкости стекла делает его необычным в процессе формования: T_g соответствует вязкости $10^{12} - 10^{13}$ Па·с, T_f — 10^8 Па·с. Стекло не имеет определенной температуры твердения или плавления, его состояние изменяется за счет изменения вязкости стекла.

При вязкости $10^{12} - 10^8$ Па·с при температуре 1200–900 °С осуществляется формообразование: стекломасса способна к течению и пластической деформации. При вязкости $10^8 - 10^2$ Па·с идет фиксация формы, она необходима для закрепления достигнутой конфигурации и соответствует области интенсивного твердения стекла.

Способы формования стекла

Существующие способы формования стекла подразделяются по характеру внешнего воздействия на стекломассу, виду стеклоизделий и принципу взаимодействия стекломассы с формирующими устройствами.

Формование листового стекла

Вытягивание стекломассы производится непрерывно под действием односторонне направленных сил, создаваемых вытяжным механизмом. В XX веке используемое листовое стекло вырабатывали лодочным, безлодочным, валковым способами. В настоящее время эти способы формования практически не применяются.

Прокатной способ применяют при производстве стекол небольшой производительности толщиной более 10 мм, декоративных, армированных. Прокатка стекломассы производится периодически или непрерывно под действием одно- или двусторонних сжимающе-растягивающих усилий. Лента стекла формируется между двумя вращающимися валками (рис. 29).

Метод плавающей ленты, или «флоат-процесс», является самым современным методом формования стекломассы. Метод совмещает получение ленты стекла при одновременном полировании поверхности. Можно получить стекло различной толщины (2–30 мм) шириной до 4 м. Скорость вытягивания гораздо выше, чем при лодочном способе (900 м/ч).

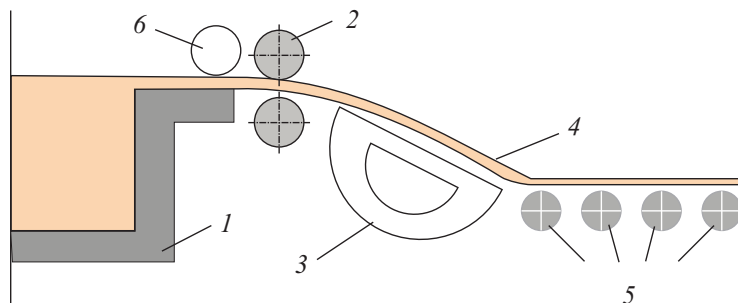


Рис. 29. Прокатка стекломассы:

1 — сливной порог; 2 — поддерживающие рамки; 3 — водоохлаждающая плита; 4 — лента стекла; 5 — транспортерные рамки; 6 — металлическая сетка для армирования стекла

Строго дозируемое количество стекломассы вытекает из зоны выработки по сливному лотку на зеркальную поверхность расплавленного металла и, растекаясь по нему, превращается в ленту равномерной толщины (рис. 30).

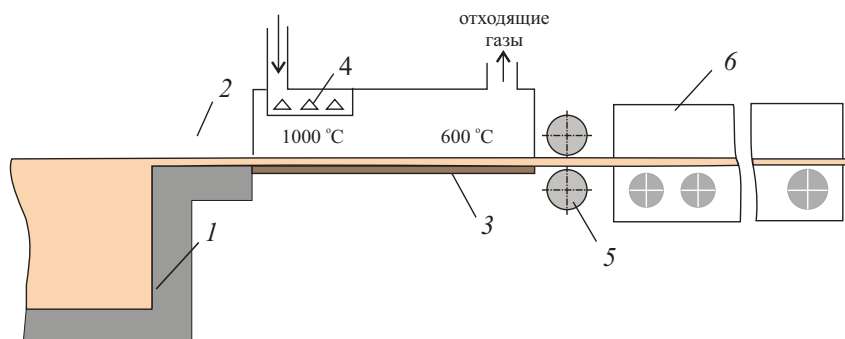


Рис. 30. Метод плавающей ленты:

1 — сливной лоток; 2 — лента стекла; 3 — ванна с жидким металлом; 4 — горелки, 5 — направляющие ролики; 6 — печь отжига («лер»)

Лента стекла продвигается по поверхности металла, постепенно охлаждаясь до 600 °C и далее переходит в печь отжига. Нижняя поверхность ленты получается ровной и гладкой за счет идеально ровной поверхности расплавленного металла, а верхняя полируется за счет сил поверхностного натяжения (огневая полировка).

Требования к металлу: плотность более 2,5 г/см³, температура плавления менее 600 °C, малая упругость пара при температуре до 1000 °C,

температура кипения менее 1100°C . Таким требованиям удовлетворяет олово. Олово окисляется до SnO и SnO_2 , на поверхности стекла образуются белесые пятна оксидов олова. Поэтому атмосфера ванны содержит инертные газы: 96 % азота и 4 % водорода. Таким образом получают самые качественные стекла.

Прессование — деформирование порции стекломассы в форме под давлением. Прессование может быть прямым и косвенным (рис. 31, 32). Прямым прессованием вырабатывают изделия, имеющие развитую внутреннюю полость (бытовую посуду, пустотелые стеклблоку и др.).

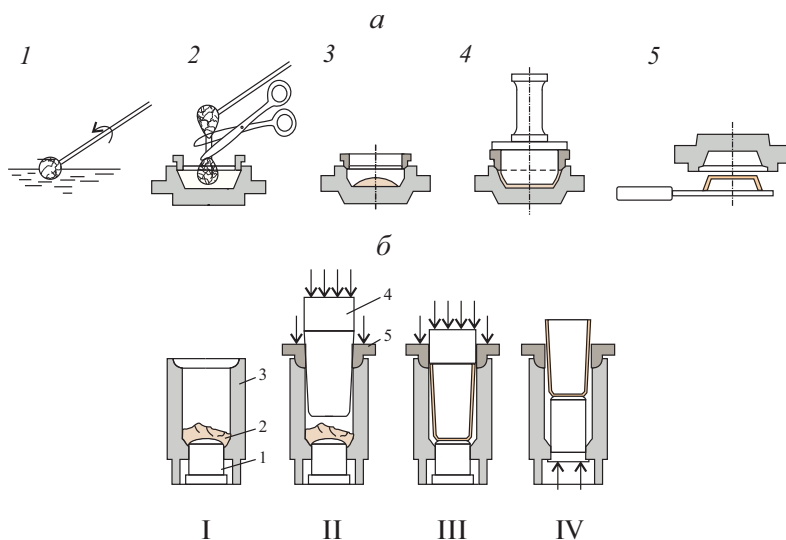


Рис. 31. Последовательность операций при ручном (а) и механизированном (б) прямом прессовании:

1 — подвижный поддон; 2 — порция стекломассы; 3 — форма; 4 — пуансон; 5 — формовое кольцо

I — подача стекломассы в форму; II — опускание пуансона; III — прессование изделия; IV — выталкивание готового изделия из формы

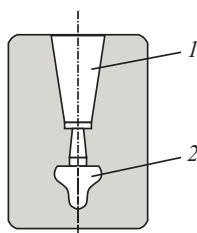


Рис. 32. Форма для косвенного прессования:

1 — камера прессования; 2 — камера формования

Косвенным прессованием вырабатывают бесполостные и массивные стеклянные изделия, не имеющие развитой внутренней полости (пробки, ножки рюмочных изделий, скульптуры). Косвенное прессование может осуществляться с помощью сжатого воздуха.

Выдувание. Этим способом можно изготовить тонкостенные изделия (рис. 33).

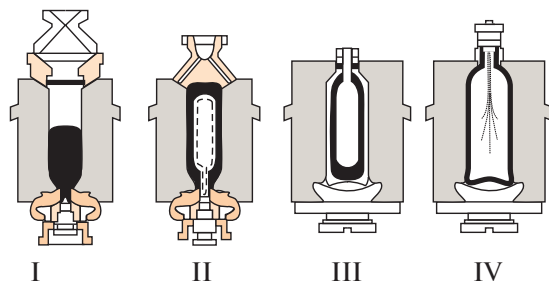


Рис. 33. Схема механизированного выдувания узкогорлой тары:

I — подача капли и формирование горла изделия; II — раздутие пульки;
III — передача в чистовую форму; IV — окончательное выдувание готового изделия

Стекломасса легко раздувается в виде сферического пузыря благодаря вязкости и поверхностному натяжению. Для придания формы используют замкнутые формы.

Отжиг стекла

Отжиг — термическая обработка стекла, при которой остаточные внутренние напряжения устраняются или снижаются до допустимых пределов (не более 5 %). Отжиг содержит следующие этапы:

- 1) нагрев до температуры отжига стекла;
- 2) выдержка при температуре отжига до устранения напряжений;
- 3) медленное охлаждение до низшей температуры отжига;
- 4) охлаждение до комнатной температуры с большой скоростью.

При резком снижении температуры в стекле при выработке обязательно возникают напряжения. Эти напряжения временные, они могут быть устранены. Если стекло разогреть до температур пластического состояния, напряжения могут исчезнуть.

Принято считать, что есть нижняя и верхняя температура отжига — температура, ниже которой стекло можно охлаждать с любой скоростью, не опасаясь разрушающих напряжений. При нижней температуре отжига за 3 мин снимается 5 % напряжений, при верхней — 95 %.

Для промышленных стекол $T_{н.о} = 450\text{--}480\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{в.о} = 520\text{--}580\text{ }^{\circ}\text{C}$. Интервал между этими температурами обычно $50\text{--}100^{\circ}$. На практике, чтобы ускорить процесс, но избежать деформации изделий при отжиге, принимают среднее значение между нижней и верхней температурами.

Контроль качества отжига — просмотр изделия в поляризованном свете. Появление окраски вызывается двойным лучепреломлением под действием внутренних напряжений.

Закалка. В поверхностных слоях изделий для повышения механической и термической прочности создаются остаточные напряжения сжатия. Закалка состоит из двух стадий: равномерный прогрев изделия и резкое охлаждение по определенному режиму, обеспечивающему большой теплосъем с поверхности за небольшой интервал времени. В результате создаются равномерно распределенные напряжения. Механическая прочность больше в 4–6 раз. Закалка является конечной стадией. При разрушении закаленного стекла не возникает острых осколков. Стекло рассыпается, что указывает на безопасность использования закаленных изделий.

3.6. Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение стекла.
2. В чем отличие стекол от кристаллов?
3. Сформулируйте основные свойства стекла.
4. Приведите примерный состав оконного листового стекла.
5. Перечислите основные и вспомогательные сырьевые материалы для производства стеклянных изделий.
6. Какие процессы протекают при варке стекломассы?
7. Назовите основные пороки стекломассы, их причины и способы устранения.
8. Что такое интервал стеклования? Для чего служит технологическая шкала вязкости?
9. Что такое «короткие» и «длинные» стекла?
10. Опишите флоат-процесс получения листового стекла.
11. Какие способы формования стекла существуют?
12. Перечислите стадии отжига стекла.
13. Что называют закалкой стекла? В чем отличие отожженного стекла от закаленного?

ГЛАВА 4. Технология керамики и огнеупоров

4.1. Классификация

Керамика — это гетерофазный поликристаллический материал, получаемый спеканием природных глин и их смесей с минеральными добавками, а также оксидов металлов и других тугоплавких соединений.

По степени спекания керамические изделия и материалы подразделяются:

- на изделия с полностью спеченным черепком, не пропускающие воду, образующие блестящий твердый излом;
- изделия с пористым, не полностью спеченным черепком, пропускающие при отсутствии глазури воду.

По области применения керамика бывает:

- строительная — изделия для кладки стен, наружной и внутренней облицовки зданий, санитарно-строительная керамика (ССК);
- химически стойкие изделия (в основном, кислотоупорная керамика) — материалы для транспортирования и хранения агрессивных веществ: химически стойкие кирпич и плитка, химическая посуда и аппаратура, вентиляционные короба и т. д.;
- тонкая — хозяйственные изделия, химическая посуда, электротехнические изделия;
- специального назначения (техническая) — применяется в специальных областях техники (авиационная, атомная, радиотехническая, электроника — различные виды конденсаторных материалов, установочная керамика, бронекерамика и т. д.);

- огнеупорная — керамические изделия, применяемые для службы в области высоких температур более 1580 °С (металлургическая, стекольная промышленность, производство вяжущих материалов).

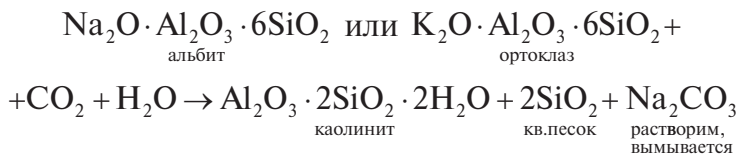
4.2. Сырьевые материалы для производства керамических изделий

Сырьевые материалы для производства керамики можно разделить на три большие группы: пластичные материалы (каолины, глины), отощающие материалы, плавни.

Каолин — порода, состоящая из минерала группы каолинита с химической формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Каолин состоит в основном из минерала каолинита. Различают каолины первичные, т. е. те, которые остались на месте материнской породы, и вторичные, т. е. перенесенные с места образования. Последние, как правило, более однородны по химическому составу. Примесь в каолинах, как правило, является кварцевый песок различной степени дисперсности. Каолины, в отличие от глин, имеют более постоянный химический состав и меньшую пластичность.

Глины — полиминеральные обломочные горные породы осадочного происхождения, состоящие в основном из высокодисперсных гидроалюмосиликатов (каолинит, монтмориллонит, иллит, мусковит и др.), дающие при затворении водой пластичное тесто, сохраняющие при высыхании форму и приобретающие после обжига прочность камня.

Глины образуются путем выветривания полевых шпатов:



Пластичные материалы

К свойствам глин, определяющих их применение в технологии керамики, относятся химический и минеральный состав, гранулометрический состав, пластичность и связующая способность, огнеупорность, температура и интервал спекания.

Химический состав

Любая глина и каолин, кроме пластичной глинистой части $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержит и инертную часть. Основная примесь — свободный кремнезем ($\text{SiO}_{2\text{св}}$) в количестве от 10 до 60 % и более, особенно в каолинах. Кремнезем может находиться в виде кремневой гальки, песка фракцией 0,25–1 мм, тонкодисперсных частиц — так называемый «шлюф» — с размером частиц менее 0,1 мм. С повышением содержания свободного кремнезема снижается связующая способность глин, ее пластичность, осложняется процесс спекания.

Карбонатные включения (известняк, кальцит, доломит) в количестве 1–5 % в виде тонкодисперсных частиц не сильно вредны, а если частицы крупные, то глина может быть непригодна для производства некоторых видов изделий. Карбонаты понижают огнеупорность, сокращают интервал спекания, незначительно повышают пористость и снижают прочность.

Иногда в качестве вредной примеси в глинах встречается гипс, что приводит к образованию выпалок в обожженных изделиях.

Щелочные оксиды в глинах встречаются в виде полевых шпатов, различных видов слюд, что приводит к образованию легкоплавких эвтектик при обжиге. Также они встречаются в составе водорастворимых солей, что приводит к образованию «высолов» на изделиях в процессе их службы.

Часто встречающейся примесью в глинах являются соединения железа (до 1,5 % в тонкой керамике, от 7–14 % — в строительной) в виде пирита FeS_2 , гематита Fe_2O_3 , лимонита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сидерита FeCO_3 . Они являются сильными плавнями, снижают огнеупорность, окрашивают изделия в красно-бурые тона. Трудно измельчаемые соединения с высокой твердостью (пирит, сидерит, гематит) приводят к образованию черных выпалок. К красящим оксидам в глинах также относится TiO_2 , который придает глине синеватый и зеленоватый оттенок.

Химический состав глин характеризуется содержанием Al_2O_3 (10–38 %). Считается, что в глинах для керамики нет свободного Al_2O_3 . Весь он вносится только с глинистыми минералами, поэтому, чем его больше, тем качественнее глина.

Сырье глинистое для керамической промышленности по ГОСТ 9169–75 классифицируют:

— по содержанию глинозема:

Наименование группы	Содержание Al_2O_3 , %
Высокоглиноземистые	свыше 45
Высокоосновные	от 38 до 45
Основные	от 28 до 38

Полуокислые от 14 до 28

Кислые менее 14

– по содержанию красящих оксидов:

Наименование группы	Массовая доля, %	
	Fe_2O_3	TiO_2
С весьма низким содержанием красящих оксидов	В сумме до 1,0	
С низким содержанием красящих оксидов	Менее 1,0	Менее 1,0
Со средним содержанием красящих оксидов	От 1,5 до 3,0	От 1,0 до 2,0
С высоким содержанием красящих оксидов	Свыше 3,0	Свыше 2,0

А. И. Августиник предложил диаграмму для оценки пригодности глин для производства тех или иных видов изделий исходя из химического состава (рис. 34). По осям координат отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ от 0 до 0,5 и суммарное содержание примесных оксидов плавней, к которым относятся CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 в мольных долях. Глины, обладающие различными техническими свойствами, занимают в этой диаграмме соответствующие участки. На оси ординат точкой обозначен теоретический состав каолинита.

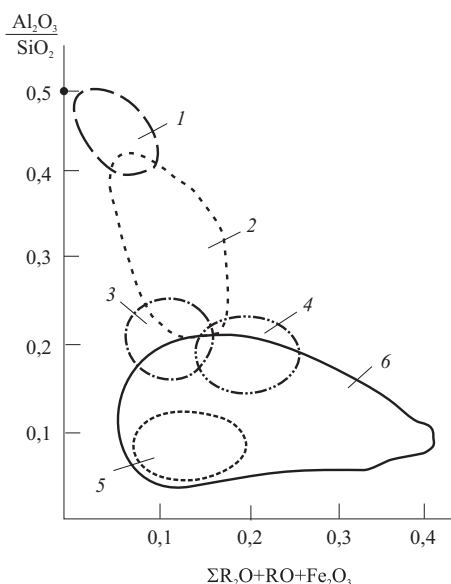


Рис. 34. Отношение молей $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и сумма плавней (CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3) в молях:

- 1 — огнеупорные глины; 2 — глины, пригодные для производства плиток для пола, канализационных труб, кислотоупоров, керамического камня;
3 — гончарные глины; 4 — черепичные глины; 5 — клинкерные глины;
6 — включающий 3, 4 и 5 участки — кирпичные глины

Минеральный состав глин

Глинистые минералы относятся к подклассу филлосиликатов (класс силикатов, согласно номенклатуре, принятой *International mineralogical association*) и состоят из различно сочетающихся тетраэдрических и октаэдрических сеток. По структуре они относятся к слоистым минералам. Минеральный состав определяет многие свойства глин: пластичность, дисперсный состав, связующую способность, отношение к спеканию. По особенностям соединения в пространстве различных сеток филлосиликаты подразделяются на два основных типа: 1 : 1 минералы — соединение одной тетраэдрической и одной октаэдрической сетки и 2 : 1 минералы — соединение двух тетраэдрических и одной октаэдрической сетки.

В зарубежной литературе часто используются буквенные обозначения, например Т-О-минералы, соответствующие обозначению 1:1 и Т-О-Т-минералы, соответствующие 2 : 1 типу минералов. Тетраэдрическая сетка состоит из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, рис. 35, *а*, октаэдрическая — из алюмокислородных гидроксидных октаэдров $[\text{AlO}_6]$ $[\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6]$, рис. 35, *б*, *в*.

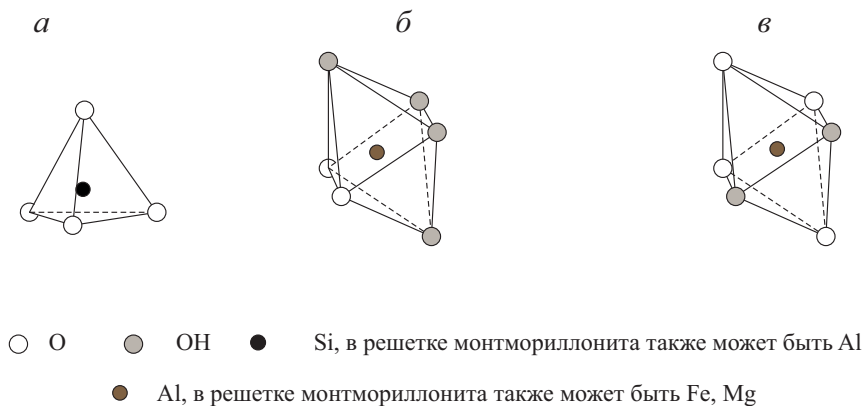


Рис. 35. Схематическое изображение элементов структуры основных глинистых минералов:

а — кремнекислородный тетраэдр; *б* — октаэдр в решетке каолинита;
в — октаэдр в решетке монтмориллонита

Принципы обозначения отдельных структурных элементов в составе филлосиликатов показаны на рис. 36.

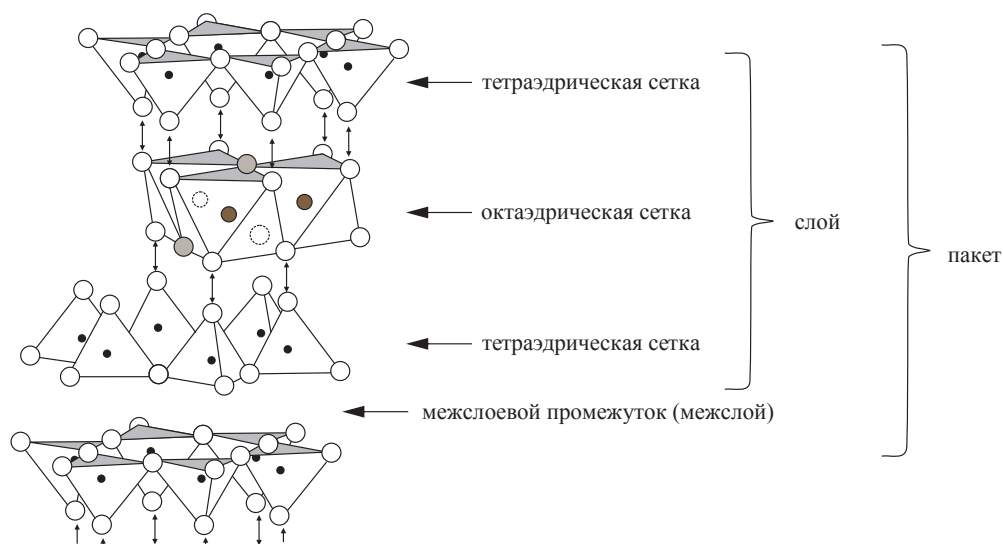


Рис. 36. Схематическое изображение строения глинистых минералов класса 2 : 1 и терминология, рекомендованная Номенклатурным комитетом *Association Internationale pour l'Etude des* (составлено *Moore D. M. and Reynolds R. C., 1997*)

Традиционным представителем минералов 1 : 1 (Т-О) типа является каолинит, минералов 2 : 1 (Т-О-Т) — монтмориллонит (относящийся к группе смектита), иллит или мусковит (относящиеся к группе слюд). Некоторые особенности строения основных групп глинистых минералов представлены на рис. 37.

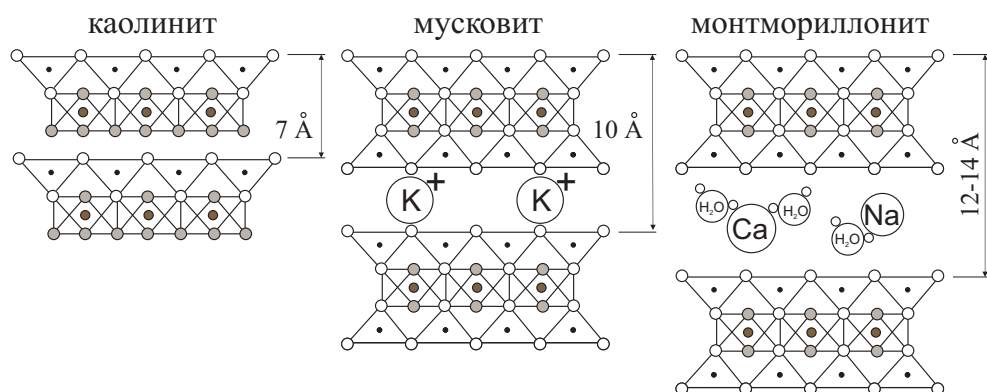


Рис. 37. Схематическое строение основных групп глинистых минералов

Молекулярная формула каолинита — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, структурная — $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Слой каолинита — несимметричный и открытый. Межпакетное расстояние составляет 7 Å. Монтмориллонит в чистом виде — $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(n\text{H}_2\text{O}))$, или $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеет структуру типа Т-О-Т и отличается от мусковита составом межслоевого промежутка. У мусковита одновалентные катионы K^+ , у монтмориллонита различные катионы (это могут быть Ca^{2+} , Na^+ — смектитовый межслой) и вода. Слои монтмориллонита и мусковита — симметричные, закрытого типа. Межслоевое расстояние у мусковита составляет 10 Å. У монтмориллонита — 12–14 Å. Внутри слоя прочные связи, между слоями — слабые (силы Ван-дер-Ваальса). Вода может попадать в межслоевое пространство, поэтому глины могут набухать. При набухании расстояние между пакетами может увеличиваться у каолинита до 9,6 Å, у монтмориллонита — до 22 Å. Межслоевая влага в структуре монтмориллонита прочно удерживается. Монтмориллонитовые глины по этой причине плохо сохнут и дают трещины. Из таких глин нельзя получить изделие без трещин. Межслоевая вода монтмориллонита с трудом удаляется при термообработке, удаление ее происходит вплоть до 200 °С.

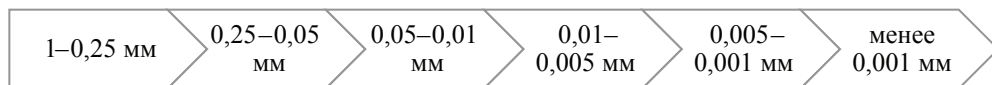
Мусковит и иллит являются слагающими гидрослюдистых глин. Мусковит относится к группе истинных слюд, иллит — слюд с дефицитом межслоя, т. е. часть межслоя мусковита заменяется на межслой смектита. Содержание смектитовых межслоев в иллите составляет 5–10 %.

В литературе под термином гидрослюда часто понимают иллит, но гидрослюды относятся к смешаннослойным минералам, содержащим 10–20 % смектитовых межслоев. В природе крайне редко встречаются образцы иллитов, которые бы не содержали смектитовых межслоев. Общая формула гидрослюды: $\text{K}_x(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_{2-3} \times (\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $x \leq 0,5$, $n \leq 1,5$. Формула мусковита — $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Гидрослюдистые глины спекаются при более низких температурах в сравнении с каолинитовыми и монтмориллонитовыми за счет образования расплава из-за наличия K_2O при температурах 900–950 °С. Гидрослюдистые глины преимущественно применяют в производстве керамических материалов и изделий, т. к. наличие гидрослюды снижает огнеупорность глин.

Гранулометрический состав глин

Глины — очень тонкодисперсные вещества, состоящие из частиц глинистых минералов (размером менее 2 мкм) и инертных частиц, являющихся примесями.

В технологии тонкой керамики используют шестичленную классификацию гранулометрического состава, относя к глинистому веществу только фракции менее 1 мкм:



В производстве строительной керамики используют трехчленную классификацию: 2 мм–50 мкм — песчаная фракция, 50–5 мкм — пылевидная фракция, менее 5 мкм — глинистая фракция.

Для легкоплавких глин определяют содержание крупнозернистых (более 0,5 мм) включений по ГОСТ 21216–2014. В зависимости от содержания тонкодисперсных частиц глины по ГОСТ 9169–75 разделяют на высокодисперсные (более 60 %), дисперсные (20–60 %), грубодисперсные (менее 20 %). С дисперсностью глин связана их пластичность. Чем больше тонкодисперсных частиц, тем выше пластичность глины. Также от содержания тонкодисперсных фракций зависит отношение глин к сушке и обжигу. Более тонкодисперсные глины склонны к повышенному трещинообразованию при сушке в сравнении с грубодисперсными. Наличие тонкодисперсных фракций способствует снижению температуры спекания глин. Определение дисперсного состава глин выполняют по ГОСТ 21216–2014 методом седиментации, основанном на законе Стокса. Согласно этому закону, частицы, оседающие в вязкой среде, через короткое время после начала оседания приобретают постоянную скорость, что свидетельствует об уравнивании действующих на них сил. Силой F , вызывающей оседание частицы, является ее масса. Для шарообразной частицы

$$F = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_{\text{ж}})g,$$

где r — радиус частицы;

$\rho, \rho_{\text{ж}}$ — плотность материала частицы и жидкости соответственно;

g — ускорение свободного падения.

При медленном и равномерном оседании частицы сопротивление среды ее движению по Стоксу ($W_{\text{Ст}}$) составляет

$$W_{\text{Ст}} = 6\pi r \eta V,$$

где η — вязкость среды,

V — скорость равномерного движения.

Приравнявая зависимости, можно найти r :

$$r = \sqrt{\frac{9\eta V}{2(\rho - \rho_{\text{ж}})g}}.$$

Поскольку для данной дисперсной среды величины η , ρ , $\rho_{\text{ж}}$ постоянны:

$$\sqrt{\frac{9\eta V}{2(\rho - \rho_{\text{ж}})g}} = \text{const} = K$$

$$r = K\sqrt{V},$$

постольку средняя скорость падения частицы равна $V = \frac{H}{\tau}$, где H — высота падения частицы, τ — время падения частицы. Следовательно,

$$r = K\sqrt{\frac{H}{\tau}}.$$

Уравнение Стокса справедливо лишь для шарообразных частиц, поэтому при определении с его помощью размеров частиц нешарообразной формы получают не истинные размеры, а гидравлически эквивалентные радиусы шарообразных частиц, оседающих с такой же скоростью. Существенно влияет на точность определения размер частиц. Если дисперсной средой является вода или другая жидкость подобной же вязкости, то уравнение Стокса дает удовлетворительные результаты для порошков с радиусом частиц 1–50 мкм. Быстрое падение частиц радиусом более 50 мкм вызывает завихрение внутри жидкости, вследствие чего нарушается ее спокойное состояние. Частицы радиусом менее 1 мкм падают с замедленной скоростью вследствие образования на поверхности сольватного слоя, увеличивающего их эффективный размер. Седиментационный анализ применим к агрегативно-устойчивым системам, т. е. в процессе оседания не должно происходить изменение величины частиц, и каждая частица должна падать независимо от другой. Определить дисперс-

ность материала путем седиментации можно при разделении суспензии на фракции (метод Сабина, Аттерберга), кроме того, по изменению избыточного гидростатического давления столба суспензии через определенный промежуток времени (метод Витнера), по изменению концентрации суспензии на определенной глубине через известный промежуток времени или через данное время на разной глубине (пипеточный метод).

В настоящее время существуют более точные приборы для определения дисперсного состава глинистых материалов, например, фото- или лазерный седиментограф.

Пластичность

Пластичность — способность глин при затворении водой образовывать тесто, которое под действием небольших усилий может деформироваться без разрыва сплошности, принимать любую заданную форму и сохранять ее после прекращения нагрузки. Пластичность зависит от гранулометрического и минерального состава. Монтмориллонитовые глины пластичнее, чем каолиновые. Пластичные глины легче формуются.

Глина при взаимодействии с водой образует структурированную систему: тело Бингама или Шведова, которые подчиняются закону Шведова — Бингама:

$$P = P_{\tau} + \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{d\tau},$$

где P — приложенная нагрузка;

P_{τ} — напряжение, необходимое для разрушения первоначальной структуры;

η — структурная вязкость системы;

$d\varepsilon/d\tau$ — деформация во времени.

Пластичность характеризуется числом пластичности: $\Pi = W_{\text{тек}} - W_{\text{раск}}$. Здесь $W_{\text{тек}}$, $W_{\text{раск}}$ — влажности глиняного теста в состоянии предела текучести и предела раскатывания в жгут. Это предельные состояния, между которыми проявляются его пластические свойства. Формовочная влажность ($W_{\text{форм}}$) — это содержание воды в пробе глинистого сырья, при котором глинистая масса обладает пластическими и формовочными свойствами. Глина, имеющая формовочную влажность, способна формоваться под воздействием руки человека и в то же время

не прилипать к рукам и формующим предметам. Как правило, значение формовочной влажности находится между значениями влажности, соответствующей пределу раскатывания в жгут и предела текучести:

$$W_{\text{тек}} > W_{\text{форм}} > W_{\text{раск}}$$

В зависимости от пластичности глинистое сырье подразделяют на:

Наименование групп	Число пластичности
высокопластичные	свыше 25
среднепластичные	от 15 до 25
умереннопластичные	от 7 до 15
малопластичные	от 3 до 7
непластичные	не дают пластичного теста

Связующая способность

Связующая способность — способность глины связывать частицы непластичных материалов при сохранении способности к формованию и образованию достаточно прочного сырца после сушки.

Пластичное глинистое тесто редко используют в чистом виде, т. к. при высыхании оно дает усадку (до 10–15 %), что приведет к искажению формы и нарушению целостности изделия, к образованию трещин. Для снижения усадки добавляют непластичные материалы, так называемые отошители. В роли отошителей могут применять кварцевый песок, шамот, дегидратированную глину и т. д.

При введении этих отошителей снижается пластичность материала и связующая способность глины. По связующей способности глины подразделяются на связующие (связывают 50 % песка), пластичные (20–50 %), тощие (20 %) и камнеподобные, не образующие теста.

Огнеупорность

Огнеупорность — свойство материала противостоять воздействию высоких температур, не расплавляясь. Показателем огнеупорности является температура, при которой образец из исследуемого материала деформируется в печи вместе со стандартным образцом с известной огнеупорностью. Сущность метода определения описана в параграфе «Основные свойства огнеупоров».

Показателем огнеупорности является температура, при которой образец из исследуемого материала деформируется в печи вместе со стандартным образцом с известной огнеупорностью.

В зависимости от огнеупорности глинистое сырье подразделяют на группы:

Наименование группы	Показатель огнеупорности, °С
огнеупорные	1580 и выше
тугоплавкие	от 1350 до 1580
легкоплавкие	менее 1350

Огнеупорные глины применяют для производства огнеупоров и тонкой керамики, тугоплавкие — для производства строительной керамики, некоторых тонкокерамических изделий, легкоплавкие — в производстве цемента и строительной керамики.

Спекаемость

Спекаемость — способность глин уплотняться при обжиге с образованием камнеподобного черепка. Степень спекания контролируется водопоглощением. Температура спекания — это температура, при которой получают черепок с водопоглощением не выше 5 % без признаков пережога (видимое вспучивание, деформация).

В зависимости от температуры глинистое сырье подразделяют на группы:

Наименование групп	Температура спекания, °С
низкотемпературного спекания	до 1100
среднетемпературного спекания	от 1100 до 1300
высокотемпературного спекания	свыше 1300

В зависимости от степени спекания глинистое сырье подразделяют на группы:

Наименование групп	Водопоглощение образца без признаков пережога, %
сильноспекающиеся	менее 2
среднеспекающиеся	от 2 до 5
неспекающиеся	свыше 5

Интервал спекания — разность между температурой полного спекания и температурой начала деформации образца под действием собственной массы.

Для легкоплавких глин интервал спекания определяется как $\Delta T_{\text{спек}} = T_{1\%} - T_{5\%}$, где $T_{1\%}$, $T_{5\%}$ — при которой достигается водопоглощение менее 1 % и 5 % соответственно. Для огнеупорных глин —

$\Delta T_{\text{спек}} = T_{\text{огн}} - T_{2\%}$, где $T_{2\%}$ — температуры, при которой достигается водопоглощение менее 2 %, $T_{\text{огн}}$ — температура огнеупорности глины.

Более технологичен широкий интервал спекания, у огнеупорных каолиновых глин он достигает 400°. Глины, имеющие узкий интервал (легкоплавкие глины — 50°), чаще подвержены недожогу и пережогу вследствие неравномерного распределения температур по сечению печного пространства, между верхом и низом печи.

Повышенное содержание в глине глинозема расширяет интервал ее спекания, а повышенное содержание щелочных, щелочноземельных оксидов и оксидов железа — сокращают.

Водные свойства глинистых частиц

Глина в воде размокает. При размокании вода, проникая в поры между частицами глины, расклинивает их. Агрегированные частицы распадаются на элементарные частички глинистых минералов с образованием полидисперсной системы. Одновременно глинистые частицы начинают впитывать воду, набухая и увеличиваясь в объеме. Объем влажной глины меньше суммы объемов сухой глины и воды — это явление называется контракцией, что объясняется сжатием воды и повышением ее плотности при адсорбировании зернами глинистых частиц. Степень набухания зависит от дисперсности глины и ее минерального состава.

Представленная на рис. 38 схема строения водной оболочки подразумевает чистую воду, не содержащую каких-либо примесей. В реальных суспензиях всегда есть растворимые соли. Образовавшиеся при диссоциации солей положительные катионы могут адсорбироваться на поверхности глинистого зерна или, окружив себя гидратной оболочкой, находиться в диффузном слое. Формируется так называемый сорбированный комплекс, или емкость поглощения (обмена) глин, который выражается в миллиэквивалентах на 100 г сухого вещества.

Емкость катионного поглощения зависит от многих факторов (структура минерала, дисперсность частиц, вид катиона) и может значительно отличаться в пределах одной минеральной группы. Адсорбция катионов глинистыми минералами обусловлена наличием некомпенсированных зарядов, возникающих в результате нарушения связей на поверхности частиц при диспергировании, а также наличием изо-

морфного замещения алюминия и кремния ионами более низкой валентности. В глинистых минералах обменными катионами являются Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ .

При взаимодействии с водой некоторая часть обменных катионов удаляется с поверхности глинистой частицы в результате диссоциации. Дипольные молекулы воды ориентируются положительным концом в направлении избыточного отрицательного заряда поверхности глинистой частицы.

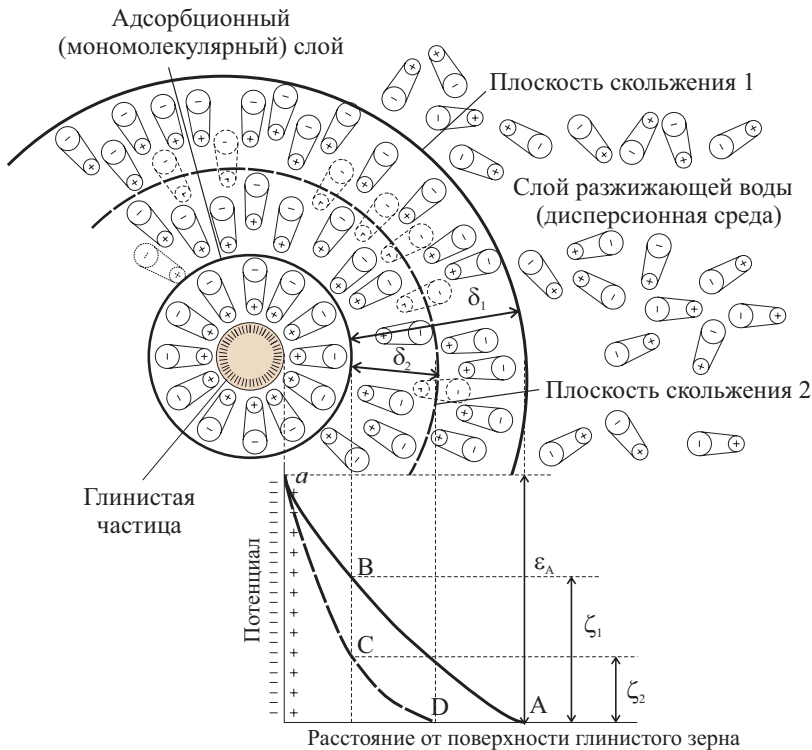


Рис. 38. Схема изменения электрокинетического потенциала с изменением толщины диффузного слоя при введении электролитов:

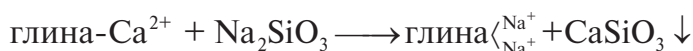
ζ_1 — потенциал без введения электролита; ζ_2 — потенциал с введением электролита; δ_1 — толщина диффузного слоя без введения электролита; δ_2 — толщина диффузного слоя с введением электролита

Этот заряд создает вокруг частицы силовое поле, вокруг которого ориентируются дипольные молекулы воды. Первый слой — мономолекулярный из прочносвязанных молекул, второй слой — диффузный

с рыхлосвязанными молекулами, имеющими некоторую степень перемещения. Далее располагается разжижающая (свободная) вода. Таким образом, отрицательный заряд частицы полностью не компенсируется молекулами воды первого слоя, и поэтому притягиваются еще молекулы воды. Полная компенсация наступает на границе диффузного слоя — плоскости скольжения. В результате электрохимического взаимодействия воды с поверхностью глинистой частицы образуется двойной электрический слой. Величина диффузного слоя характеризуется электрокинетическим потенциалом (ζ_1 -потенциалом) — потенциал между границами диффузного слоя. Кривая *BA* показывает изменение ζ_1 -потенциала. Характеристикой заряда всего образованного комплекса служит полный термодинамический потенциал (потенциал Нернста) — разность потенциалов между поверхностью частицы и плоскостью скольжения — ϵ_A . Кривая *aA* изображает его изменение по толщине образованного комплекса. Диффузный слой, в основном, определяет важнейшие технологические свойства глины. Глинистые минералы с водой образуют диспергированную систему, называемую шликером. Для обеспечения высокой текучести, т. е. малой вязкости шликера, или для разжижения применяют пептизирующие (разжижающие) добавки — электролиты, как правило, содержащие иона Na^+ и K^+ (см. рис. 38). Разжижаемость — это свойство глин и каолинов образовывать при добавлении воды подвижные устойчивые суспензии. Количество воды, необходимой для разжижения, определяется минеральным составом глин и регулируется добавлением электролитов. Разжижение глинистых и каолиновых шликеров при помощи электролитов позволяет снизить расход воды, что в свою очередь приводит к ускорению процесса формования методом литья, снижению расхода тепла при сушке материалов, а также к повышению плотности и прочности изделий. Изучение способности глинистых суспензий к разжижению имеет практическое значение во всех областях, где используют глины. Сущность процесса разжижения заключается в следующем. Разжижаемость глинистой суспензии сопровождается снижением вязкости. Вязкость дисперсной системы зависит от объема дисперсной фазы по уравнению Эйнштейна: $\eta = \eta_0 (1 + 2,5\phi)$, где η — вязкость дисперсной системы, η_0 — вязкость дисперсной среды, ϕ — объем дисперсной фазы в единице объема суспензии.

Поскольку связанная (диффузная) вода перемещается вместе с частицей, она включена в ее объем и увеличивает эффективный объ-

ем твердой фазы в суспензии. При уменьшении количества связанной воды уменьшается величина образованного комплекса, а вместе с ней и вязкость. Суть разжижения глин состоит в том, чтобы перевести часть рыхлосвязанной воды из диффузного слоя в слой разжижающей воды. Вода в глинистой суспензии связана только благодаря гидратации сорбированных глиной катионов. В отношении гидратации одинаковые катионы, находящиеся в диффузном слое на разном расстоянии от поверхности частицы, неравноценны. Чем сильнее частица притягивает катион, чем ближе он к поверхности частицы, тем полнее нейтрализуется его заряд и тем слабее он гидратируется. Сила притяжения катиона отрицательно заряженной поверхностью частицы пропорциональна его заряду. Катион Ca^{2+} притягивается к поверхности глинистой частицы сильнее, и степень его гидратации меньше, чем катиона Na^+ . Таким образом, при введении в шликер электролитов происходит реакция катионного обмена, например:



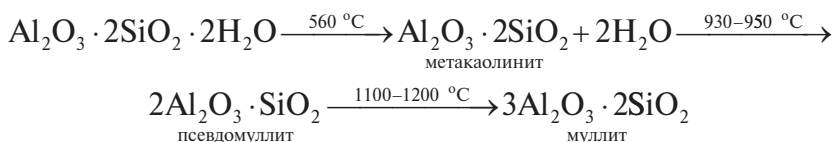
Подобным же путем образуются нерастворимые оксалаты, пирофосфаты кальция и др. Поскольку Na^+ гидратирован в диффузном слое сильнее, чем Ca^{2+} , при малых концентрациях электролита глинистые частицы диспергируются, но разжижения не происходит. С увеличением концентрации ионный обмен происходит в слоях, расположенных близко к поверхности частицы. Такой обмен затруднен, поскольку энергия поглощения Ca^{2+} глинистой частицей значительно выше, чем Na^+ . Происходит накопление избытка электролита в растворе. Это влечет за собой по закону действующих масс уменьшение диссоциации поглощенного натрия, который из диффузного слоя перемещается близко к поверхности глинистой частицы, вследствие чего часть гидратной воды катиона натрия переходит в свободную воду, количество связанной воды уменьшается и происходит разжижение. Тогда электрокинетический потенциал будет равен ζ_2 , и толщина диффузного слоя уменьшится и кривая CD будет соответствовать изменению ζ_2 -потенциала.

Электролиты (жидкое стекло, сода, триполифосфат натрия, пирофосфат натрия и др.) компенсируют некомпенсированный заряд глинистой частицы, высвобождая диффузную воду, а также, вступая в обменные реакции, разрушают сорбированные комплексы, что высвобождает молекулы воды. Электролиты эффективны при малых кон-

центрациях (0,02—0,5 %). При больших концентрациях катионы полностью нейтрализуют отрицательный заряд на поверхности частиц, они начинают слипаться и образовывать агрегаты, которые геометрически захватывают воду, следовательно, вязкость системы возрастает, и снова происходит загустевание шликера.

Физико-химические процессы, происходящие при нагревании глин

Физико-химические процессы, протекающие при нагревании глин, рассмотрим на примере каолинита. У монтмориллонита процессы дегидратации смещены по температуре в большую сторону, а продукты реакции условно сходны.



Поведение глин при нагревании изучают методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Суть метода заключается в следующем. При нагревании измеряется разность температур между эталонным инертным веществом и исследуемым. Отклонения от нуля возникают, когда в материале проходят процессы: эндотермические (дегидратация, разложение) и экзотермические (синтез новых соединений).

В современных приборах — дериватографах — одновременно измеряют потери массы, развитие линейной усадки, иногда электропроводности.

Непластичные (отощающие) материалы

Отощающие материалы в состав керамических масс вводят для снижения усадки изделий. Основными отощающими материалами являются кварцевый песок, шамот, дегидратированная глина, бой изделий, металлургические и топливные шлаки.

Отощающими свойствами на стадии формования обладают также выгорающие добавки, используемые при производстве пористой, теплоизоляционной и строительной керамики. К ним относят уголь (пыль), «кокстик» (мелкая фракция при производстве кокса), древесный опил, золы ТЭЦ. Такие добавки также называют выгорающими

добавками. Они интенсифицируют и выравнивают процесс обжига в объеме изделия, выступая в качестве дополнительного источника тепла, улучшают сушильные свойства, способствуют возникновению дополнительной пористости.

Плавни

Плавни используются для снижения температуры и повышения степени спекания керамических материалов за счет как низкой температуры плавления, так и образования более легкоплавких эвтектик с исходными компонентами шихты.

Самыми распространенными плавнями являются полевые шпаты: альбит — натриевый полевой шпат, ортоклаз и микроклин — калиевые полевые шпаты. Калиевые полевые шпаты образуют расплав более высокой вязкости в сравнении с натриевым. Также в качестве плавней используют пегматиты — смеси полевого шпата и кварца; нефелин-сиениты — соединение нефелина, полевого шпата и пироксенов.

Кроме того, используют мел, доломит, волластонит, тальк, пиррофиллит и др. — это материалы с высокой температурой плавления, но дающие при обжиге легкоплавкие соединения с отдельными компонентами керамической массы, а также способствующие понижению вязкости расплава.

4.3. Технология производства строительного кирпича

К керамическому кирпичу относятся изделия, изготовленные способом пластического формования или полусухого прессования из глинистых и кремнеземистых (трепел, диатомит) осадочных пород и промышленных отходов (угледобычи, углеобогащения, зол) и обожженные в печах. Различают рядовой и лицевой керамический кирпич. Рядовой используют в основном строительстве, лицевой — для облицовки строения. К лицевому кирпичу предъявляются высокие конструкционные и декоративные свойства. Крупногабаритное изделие, в отличие от кирпича, называют керамическим камнем. Кирпич изготавливают полнотелым и пустотелым. Пустоты в кирпиче должны располагаться

перпендикулярно или параллельно постели и могут быть сквозными или несквозными. Камни изготавливают только пустотелыми по пластической технологии.

Пластический способ

Керамический кирпич — стеновой строительный материал, получаемый формованием и последующим обжигом изделий из смеси глины и отощителя. При достаточной степени отощения глины в природном виде введение отощителя не требуется. Сырьем служат легкоплавкие глины, суглинки и лесс — осадочная порода, состоящая в основном из тонкодисперсного SiO_2 и глинистых частиц в количестве 5–30 %. Для производства кирпича используют глины, в которых общее содержание SiO_2 составляет не более 85 %, а свободного SiO_2 — не более 60 %. Содержание Fe_2O_3 в глине должно быть не более 14 %, число пластичности — не менее 7. Керамический кирпич производят пластическим или полусухим способом формования в зависимости от свойств применяемой глины. Пластический способ является более распространенным (рис. 39).

Глина обладает регулярной слоистой структурой. Для получения изделий высокого качества природную регулярную структуру необходимо по возможности более полно разрушить, а все материалы измельчить и качественно перемешать. Добытая в карьере глина чаще всего хранится несколько месяцев в глинозапасниках, в которых подвергается атмосферным воздействиям, перемешивается, разрыхляется, набухает, при этом улучшаются ее формовочные и сушильные свойства.

При грубом помоле используются стругачи (ножевые глинорезки), зубчатые вальцы, камневыведительные вальцы. При мелком помоле применяют бегуны, дырчатые вальцы. Далее устанавливают каскад валковых дробилок из гладких вальцев с разным зазором между валками от 3 до 0,5 мм.

Увлажнение массы осуществляется паром или горячей водой для равномерного распределения воды между частицами. Вылеживание в шихтозапаснике продолжительностью до недели приводит к более полной гидратации глины, усреднению влажности массы. При этом повышается производительность глиноперерабатывающего оборудования, улучшаются сушильные свойства глин, повышается прочность высушенных и обожженных изделий.

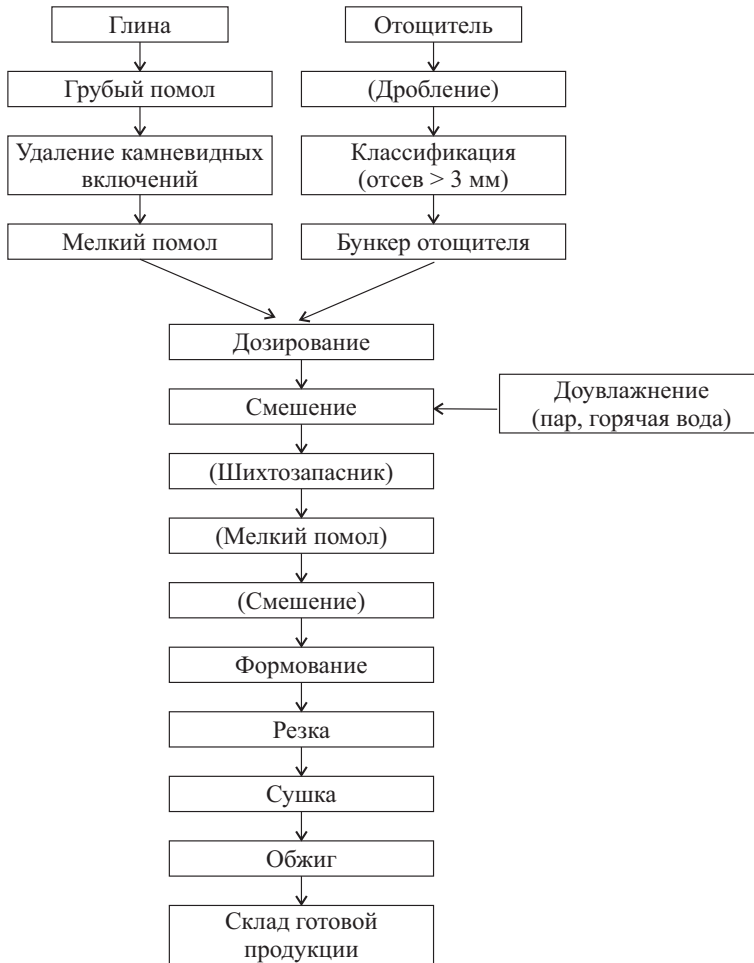


Рис. 39. Технологическая схема производства строительного кирпича пластическим способом

Для формования используются ленточные прессы. Для снижения содержания в массе воздуха при формовании применяют ленточные вакуум-прессы (рис. 40). Содержание воздуха в массе до формования составляет до 10 %. Воздух адсорбирован поверхностью глинистых частиц, а также механически захватывается при увлажнении и смешении массы. Наличие воздуха замедляет смачивание, препятствует равномерному уплотнению массы, приводит к расширению бруса при выходе из мундштука, вызывая образование микротрещин. Кроме того, воздух действует в массе как отощитель, т.е. снижает формовочные свойства глин. Разрезание проводится в вакуумной камере 83–96 кПа,

при этом содержание воздуха снижается до $\sim 0,5\%$. Основным механизмом, соприкасающимся с глиняной массой, является шнек. Шнековый механизм выполняет три функции: транспортирование, уплотнение, продавливание. Шнек условно разделяют на зоны, имеющие разный шаг.

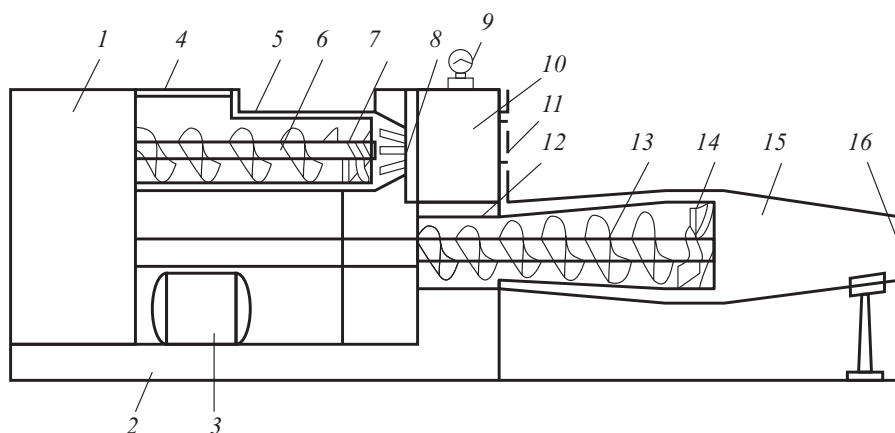


Рис. 40. Вакуумный шнековый пресс:

- 1 — редуктор; 2 — станина; 3 — мотор; 4 — приемная коробка;
 5 — кожух питательного шнека; 6 — загрузочный шнек; 7 — лопастной отрезной
 нож; 8 — перфорированная плита; 9 — манометр вакуум-камеры; 10 — вакуумная
 камера; 11 — смотровое окно; 12 — приемная камера; 13 — шнековый вал;
 14 — выпорные лопасти; 15 — прессовая головка; 16 — мундштук

За счет трения скорости перемещения массы в центре и у корпуса отличаются, в результате чего возникают напряжения сдвига и расслоение массы, что приводит при сушке и обжиге к появлению круговых и *s*-образных трещин. Наиболее распространенный брак при производстве кирпича — спиральные трещины, так называемые свили. Они возникают из-за плохой связности массы за счет высокого коэффициента внешнего трения массы о стенки пресса и низкого коэффициента внутреннего трения самой массы. Для уменьшения коэффициента внешнего трения в массу вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ), орошают головку пресса водой или маслом. Для увеличения коэффициента внутреннего трения вводят отошающие добавки.

С помощью ленточного пресса формируется глиняный брус после выхода из мундштука. В зависимости от вида изделий мундштук может иметь различную форму: вставные стержни (керны) — для про-

изводства пустотелого кирпича, кольцевую форму — для труб. После выхода из мундштука брус попадает на резательный стол, где разрезается многострунным аппаратом на штучные полуфабрикаты кирпича. Производительность ленточных прессов составляет 5–15 тыс. шт. в час. Прессовое давление, развиваемое в ленточном прессе, составляет 0,2–0,5 МПа.

На прямоугольном кирпиче различают: ребро, плашку (ложок), торец (тычок). Изделия укладываются на полочные вагонетки для сушки чаще всего на ребро. Используют противоточные туннельные сушила. На начальном этапе сушки должна быть невысокая температура (40–50 °С) и высокая влажность. На конечном этапе температура составляет 90–100 °С. Это мягкий режим сушки. Время сушки кирпича составляет от 17 до 72 ч, влажность при этом изменяется от 18–26 % до 4–6 %.

Обжиг кирпича проводят при температуре 950–1050 °С в туннельных печах. Кирпич укладывается на печные вагонетки по определенной схеме, высота садки составляет 1,8–2,0 м. Продолжительность обжига около 40 ч. Скорость подъема температуры составляет в среднем 250–300 град/ч. На отдельных этапах скорость бывает ниже, 50–80 град/ч, из-за следующих физико-химических процессов, происходящих в глине: в интервале 100–200 °С происходит удаление физически связанной воды, что сопровождается интенсивной усадкой, при 800–1000 °С — спекание и упрочнение, при охлаждении 700–500 °С происходят полиморфные превращения кварца с изменением объема.

Полусухое прессование

При полусухом способе можно использовать глины с малой пластичностью и низкой влажностью, при этом появляется возможность садки сырца сразу на печные вагонетки. Полусухой способ формирования обеспечивает получение изделий точных размеров и формы, но прочность при этом ниже, по сравнению с кирпичом пластического формования. Кроме того, кирпич полусухого прессования характеризуется повышенной газо- и водопроницаемостью. При обжиге кирпича полусухого формования применяют более высокие температуры обжига. Также снижается производительность в связи с меньшей производительностью прессов полусухого формования в сравнении с ленточными.

Краткая технологическая схема производства кирпича полусухого формования может быть представлена следующим образом: Карьер → приготовление пресс-порошка → прессование → сушка → обжиг.

Приготовление пресс-порошка осуществляют либо сушильно-помольным, либо шликерным методом.

Краткую аппаратную технологическую схему подготовки пресс-порошка сушильно-помольным методом можно представить следующим образом: Грейферный кран → глинорыхлитель → зубчатые вальцы → сушильный барабан → камневыведительные вальцы → стержневая мельница, молотковая дробилка, бегуны → сито → двухвальный смеситель с увлажнением паром или тонкораспыленной водой → накопительный бункер → пресс (давление прессования при влажности 7–8 % — 40 МПа, 10–12 % — 15–20 МПа) → сушка → обжиг.

Шликерный способ подготовки пресс-порошка заключается в роспуске глинистого сырья в воде совместно с помолом сырья. Полученный шликер подвергают сушке в башенно-распылительной сушилке. Возможно проведение обезвоживания шликера с применением фильтр-прессов. Полученные коржи массы с влажностью около 23 % можно использовать для формования изделий пластическим способом. Для полусухого способа формования коржи необходимо подсушить в сушильном барабане и измельчить. Подготовка массы шликерным способом позволяет получить массу более однородную в сравнении с перечисленными выше способами. Изделия, полученные из такой массы, будут отличаться высоким качеством. Шликерный способ подготовки массы практически не применяют в связи с удорожанием технологии производства кирпича за счет дополнительного передела обезвоживания и сушки массы.

Таким образом, при производстве кирпича полусухим способом возможно применение глинистого сырья с низкой пластичностью, а следовательно, более дешевого в сравнении с пластичным сырьем. Сырец после формования полусухим способом получается более прочный в сравнении с пластическим формованием, что упрощает процесс сушки изделий за счет возможности садки сырца полусухого формования непосредственно на печные вагонетки и исключает из технологической цепочки применение сушил. Сушка таких сырцов осуществляется в агрегатах, совмещенных с печью. Время обжига изделий полусухого формования сокращается до 30 ч, время обжига изделий пластического формования достигает до 40 ч. Недостатком производ-

ства изделий полусухого формования является то, что в технологической нитке необходимо предусмотреть дополнительную сушку сырья от карьерной влажности 20–22 % до 8–10 %. Кроме того, изделия полусухого прессования, как правило, требуют большей температуры обжига, в сравнении с пластическим.

Преимущества применения пластического формования: производительность ленточного пресса гораздо выше производительности гидравлического пресса, обслуживание ленточного пресса проще, а стоимость значительно ниже. Применение ленточных прессов позволяет изготовить изделия более сложной конфигурации и достаточно крупных размеров в сравнении с прессами полусухого формования. Недостатками применения пластического способа производства является сложный процесс сушки сформованных сырцов. Основной брак производства возможен именно при процессе сушки изделий пластического формования. Время сушки составляет 17–24 ч, что увеличивает продолжительность технологического цикла и снижает производительность.

4.4. Технология производства тонкой керамики

Характерными особенностями тонкой керамики являются однородность и равномерность структуры, высокие механическая прочность, термостойкость, устойчивость к различным химическим реагентам. Технология тонкой керамики характеризуется повышенными требованиями к качеству сырья, однородности, сложными процессами переработки сырья, тщательной отделкой поверхности изделия.

По структуре изделия тонкая керамика разделяется на два класса: спекшиеся (плотные, твердые) и частично спекшиеся (мелкопористые, менее твердые). К первому классу относится фарфор, техническая керамика, ко второму — полуфарфор, фаянс, майолика.

Фарфор — спекшиеся, белые, просвечивающие в тонком слое, непроницаемые для жидкостей и газов керамические изделия. Они отличаются высокой прочностью, отсутствием открытой пористости, которая составляет 0,5 % при истинной пористости 3–5 %, высокой термостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами.

Фаянс — белые или светлоокрашенные изделия, имеющие плотный мелкозернистый черепок. Фаянс отличается от фарфора большей пористостью и водопоглощением (10–14 %), низкими физико-механическими свойствами. Изделия обязательно подвергают глазуированию.

Для сравнения физико-механические свойства изделий тонкой керамики приведены в табл. 17.

Таблица 17

Физико-механические свойства изделий тонкой керамики

Свойство	Фарфор	Полуфарфор	Фаянс
Водопоглощение, %	менее 0,5	3–5	9–12
Истинная плотность, г/см ³	2,3–2,7	2,3–2,4	2,2–2,6
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,25–2,65	2,0–2,2	1,92–1,96
Предел прочности при сжатии, МПа	450–700	130–250	100–110
Предел прочности при изгибе, МПа	70–140	40–45	15–25

В технологии тонкой керамики для выражения составов фарфоро-фаянсовых масс и глазурей используют молекулярные формулы Зегера — условное выражение составов, когда последовательно записывают содержание в мольных долях щелочных и щелочноземельных оксидов, затем полуторных, затем — кислых.

Фарфор: $1(\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO}) \cdot (5 - 5,5) \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot (17 - 24) \text{MeO}_2$

Фаянс: $1(\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO}) \cdot (9 - 11) \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot (47 - 54) \text{MeO}_2$

В табл. 18 приведены примерные составы масс и температуры обжига изделий тонкой керамики.

Таблица 18

Составы масс для производства некоторых видов тонкой керамики

Масса	Содержание, %					Температура обжига	
	каолин	глина	кварц	полево- шпат	бой	первый обжиг	второй обжиг
Фарфор	25–35	~10	20–30	20–30	8–10	900–1000	1300–1400
Полуфарфор	30	25	25	8–10	5–10	900–1000	1200
Фаянс	30–35	25–30	30	—	10–12	1250–1280	1100–1150

Изделия тонкой керамики, как правило, подвергают двукратному обжигу. Связано это с нанесением глазури на поверхность изделий. Первый обжиг называют утильным (утельный тоже допустимо).

Его назначение — сформировать неразмокаемое при нанесении глазури тело изделия. Второй обжиг — политой, предназначен для розлива глазури — ее растекания и закрепления на поверхности изделия.

Глазурь — это стекловидное защитно-декоративное покрытие на керамике, закрепляемое обжигом. Толщина слоя глазури на керамике 0,1–0,3 мм.

Глазури на керамические изделия наносят для достижения водонепроницаемости (фаянс, майолика), вакуумной плотности; повышения механической прочности; декорирования, повышения эстетических, санитарно-гигиенических свойств; повышения механической прочности. Глазури готовят совместным тонким помолом компонентов. В состав глазури входят те же компоненты, что и в состав керамической массы, но дополнительно содержатся компоненты, снижающие температуру образования расплава, т. к. глазурь должна быть полностью переведена в стекло.

Фарфоровые массы в своем составе содержат повышенное содержание плавней, в сравнении с фаянсом и полуфарфором, что обеспечивает полное спекание изделий до нулевого водопоглощения. Кроме того, существуют массы, содержащие большее количество плавней, чем в фарфоре — так называемый низкотемпературный фарфор, который также спекают до нулевого водопоглощения при более низких температурах обжига в сравнении с фарфором. Качественные фарфоровые изделия, особенно тонкостенные, отличаются некоторой просвечиваемостью, которая обеспечивается фазовым составом фарфора. Просвечиваемость обеспечивает стеклофаза, образующаяся при обжиге, количество ее достигает 65 %. Глины в составе фарфора являются источниками введения красящих оксидов в виде оксидов железа, которые ухудшают качество изделий за счет снижения белизны.

Сырьевые материалы для производства тонкой керамики

Каолины в производстве тонкой керамики рекомендуется использовать обогащенные, особенно для производства фарфора. Содержание красящих оксидов должно быть минимальным и составляет $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,5 \%$, $\text{TiO}_2 < 0,3 \%$. Каолин обеспечивает белизну изделиям, увеличивает термостойкость, прочность и химическую стойкость изделий, но затрудняет процесс спекания, т. к. является неспекающимся материалом.

Глина используется пластичная, низкотемпературного спекания. Она обеспечивает формовочные свойства массы, прочность сырца после формования и сушки, термостойкость изделий, но снижает белизну. Допустимое содержание примесей в глине: $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1,5 \%$, $\text{TiO}_2 < 1,25 \%$.

Для производства керамических плиток требования к качеству каолинов и глин немного снижены, т. к. плитки, как правило, покрывают ангобом и глазурью, из-за чего цвет самого тела изделия закрашивается.

В роли *отошителя* применяют обычно жильный кварц, кварцевый песок или отходы обогащения каолина. Содержание Fe_2O_3 в песке не должно превышать $0,1 \%$. Кремнезем образует жесткий каркас изделий, снижает усадку, увеличивает прочность, просвечиваемость, термостойкость, сопротивление деформации, увеличивает вязкость расплава при обжиге, снижает ТКЛР.

В качестве *плавней* используют калиевые и натриевые полевые шпаты. Основное требование к шпатам: содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,2 \%$, $\text{Me}_2\text{O} > 8-14 \%$. Для производства фарфоровых изделий применяют шпаты, характеризующиеся калиевым модулем ($\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$) более 2. При производстве керамических плиток используют полевые шпаты с различным калиевым модулем, т. к. плитки имеют толщину более 5 мм, в сравнении с фарфоровыми изделиями, у которых толщина стенок достигает 3 мм. Калиевый модуль полевых шпатов влияет на деформацию изделий в обжиге: чем больше в шпате натриевого полевого шпата, тем выше вероятность деформации изделий. Кроме полевых шпатов, в производстве плиток можно использовать и другие виды плавней: горнблендит, гранодиорит, мел, волластонит, доломит и др.

Технология приготовления керамических масс

В технологии тонкой керамики используют три способа формования тонкокерамических масс:

- полусухой, применяется для производства плитки, влажность массы составляет $4,6-6,0 \%$;
- пластический, используется при производстве фарфоровой и фаянсовой посуды, влажность массы составляет $21-24 \%$;
- литье из водных шликеров, применяют при изготовлении санитарно-технических изделий сложной формы, тонкостенных фарфоровых изделий. Влажность таких шликеров колеблется от 32 до 35 %.

Производство фарфоровых изделий

Поскольку керамическая масса многокомпонентна, все компоненты должны быть тонко измельчены и тщательно перемешаны. Неравномерное распределение отдельных компонентов в массе вызывает появление напряжений при сушке и обжиге изделий, что приводит к их разрушению или искажает форму. Наличие воздуха в керамических массах допускается в минимальных количествах, т. к. увеличивается брак изделий. Керамические массы готовятся тонким мокрым помолом.

Многокомпонентность массы и глазури, небольшое количество перерабатываемых материалов и необходимость точной дозировки, а также тщательной очистки их от примесей являются причиной использования в массозаготовительных цехах преимущественно аппаратуры периодического действия.

Технологическая схема подготовки фарфоровых масс приведена на рис. 41.

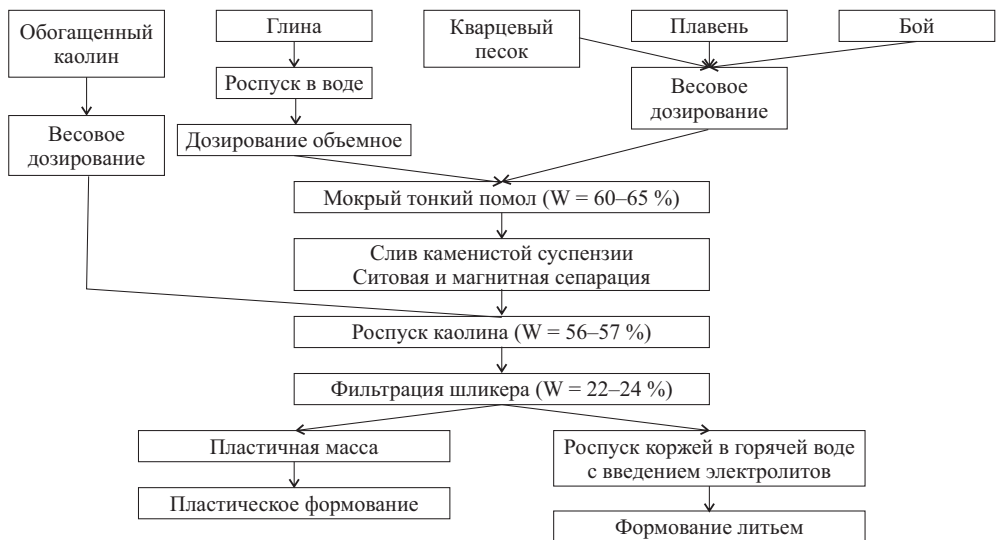


Рис. 41. Технологическая схема подготовки фарфоровых масс

Для ускорения процесса помола производится отдельный помол каменистых материалов с добавкой 5–10 % глины для предотвращения оседания частиц в суспензии. Для облегчения дробления и очистки

от примесей полевошпатовые материалы, реже кварц подвергают термическому разрушению: нагревают в камерных печах до 850–900 °С, а затем резко охлаждают. При этом куски камня растрескиваются, благодаря чему легко удаляются вредные, содержащие железо включения: слюда, роговая обманка, глинистые включения. В настоящее время на заводы поступают преимущественно измельченные кварцевое и полевошпатовое сырье, не требующие дробления. Тонкий помол осуществляется в мельницах периодического действия, футерованных высокоглиноземистыми или кремневыми плитами, или специальной вулканизированной резиной. Мелющие тела — керамические (высокоглиноземистые или фарфоровые). Для фильтрации шликера используют фильтр-прессы. Фильтрация в пресс-фильтре осуществляется через специальную плотную ткань, называемую бельтинговым полотном. При фильтр-прессовании удаляются водорастворимые соли NaCl , Na_2SO_4 и др., отрицательно влияющие на оборачиваемость гипсовых форм при формовании методом шликерного литья. Кроме того, водорастворимые соли могут проявляться на готовых изделиях в виде брака «высолы». Для формования изделий методом шликерного литья роспуск коржей осуществляют с введением электролитов в виде жидкого стекла или др.

Технологическая схема производства тонкокерамических изделий на примере хозяйственного фарфора методом пластического формования может быть представлена следующим образом: пластичная керамическая масса → проминка → вакуумирование → получение заготовок → формование изделий в гипсовых формах → подвялка → выборка из гипсовых форм → оправка изделий → приставка монтируемых деталей → сушка → утильный обжиг (900 °С) → сортировка → зачистка → глазурирование изделий → политой обжиг (1350–1430 °С) → сортировка → шлифовка → полировка → декорирование → закрепление красок (обжиг 760–800 °С) → сортировка готовой продукции.

При применении метода пластического формования масса после фильтрации с влажностью 22–24 % поступает в глиномялки, которые представляют собой ленточные вакуум-прессы. Из мундштука при этом выходит брус, нарезающийся на заготовки в виде дисков определенной толщины.

Принцип формования основан на том, что заготовка прижимается шаблоном (роликом), придавая нужный профиль (рис. 42), и могут вращаться как форма, так и ролик. Более распространено второе.

Заготовку укладывают на форму, смачивают водой, ролик раскатывает массу на поверхности формы. Ролик обычно подогревается встроенной спиралью для уменьшения прилипания массы к формирующему ролику за счет образования прослойки водяного пара.

Далее изделие на или в гипсовой форме поступает на подвялку в сушило до влажности $\sim 17\%$. Подвяленный сырец уменьшается в размерах за счет усадки и свободно отстает от гипсовой формы. После подвялки сформованный полуфабрикат подвергают оправке с целью снятия заусенцев и неровностей на поверхности. Далее изделие приклеивают с помощью жижеля приставные детали, например к чашке присоединяют ручку. Жижель состоит из глазури с добавлением глины и клея. После этого полуфабрикат отправляют на сушку в специальные сушила.

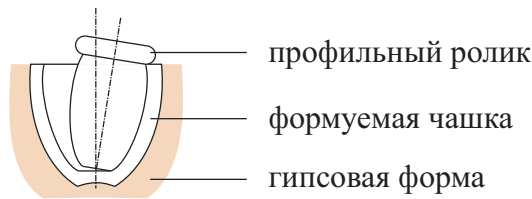


Рис. 42. Профильный ролик для формирования чашки в гипсовой форме

Утильный обжиг производят в камерных, чаще — туннельных печах. Обожженный полуфабрикат принято называть бисквитом. Бисквит после сортировки подают на шлифовку и полировку для снятия острых граней и зачистку сжатым воздухом или влажной губкой от пыли. Бисквит глазуруют чаще всего методом окунания. С ножек и краев изделия глазурь снимают влажной губкой, т. к. при политом обжиге изделия ставят друг на друга для эффективного использования объема печи. Обожженные изделия декорируют следующими способами: ручной росписью, печатями с использованием штампов, шелкографией, аэрографией, нанесением деколи.

Шликерным литьем изготавливают изделия сложной конфигурации, когда изделие нельзя сформовать методом вращения. Оно основано на способности гипсовых форм поглощать воду из шликера порами благодаря действию капиллярных сил. Механизм набора черепа изделия заключается в осаждении твердой фазы шликера на внутрен-

ней поверхности гипсовой формы. Литье изделий осуществляют сливным, наливным или комбинированным способом.

Сливной способ. Шликер заливается в гипсовую форму, заполняет всю ее внутреннюю полость. Через некоторое время в зависимости от требуемой толщины в результате всасывания порами гипсовой формы воды из шликера на границе форма-шликер образуется уплотненный слой массы. Избыток шликера сливается. Это обеспечивает получение полуфабриката с постоянной толщиной стенки.

Наливной способ. Изделие образуется между двумя стенками гипсовой формы. Шликер непрерывно доливается в форму до полного заполнения ее массой. Способ используется для отливки изделий с большой толщиной стенок. Обеспечивается равная толщина стенок, расход шликера при этом способе минимален.

После формования изделия шликерным литьем технологические операции повторяются так же, как и у изделий пластического формования, начиная с подвялки и заканчивая политым обжигом.

Производство керамических плиток

Основные виды керамических плиток — это керамическая плитка для внутренней облицовки стен (ГОСТ 27180—2001) и керамическая плитка для полов (ГОСТ 6787—2001). Существуют другие виды керамической плитки — керамогранит, фасадная плитка и др. Плитки для полов и внутренней облицовки стен отличаются свойствами (табл. 19) и, как правило, толщиной. Технология производства, а именно обжиг, зависят от толщины формируемых плиток. При формировании плиток толщиной менее 7 мм используют, как правило, двукратный обжиг, при большей толщине — однократный. Связано это с тем, что при нанесении на плитку ангоба и глазури тонкая плитка может деформироваться из-за взаимодействия компонентов массы плитки с водой. Технологическая схема производства керамических плиток приведена на рис. 43.

Для производства керамических плиток при помоле чаще всего устанавливают оборудование непрерывного действия, что сокращает время на остановки по причине загрузки сырья, замера уровня мелющих тел, их досыпки и слива шликера. Мокрый тонкий помол осуществляют в мельницах периодического (шаровых), или непрерывного (трубных, каскадных) действия.

Таблица 19

Физико-механические показатели плиток

Наименование показателя	Плитка для внутренней облицовки стен	Плитка глазурованная для полов
Водопоглощение, %, не более	16	4,5
Предел прочности при изгибе, МПа, не менее, для плиток толщиной: до 9,0 мм включ. св. 9,0 мм	15 — —	— 28,0 25,0
Износостойкость, степень	—	1–4
Термическая стойкость глазури, °С	125	125

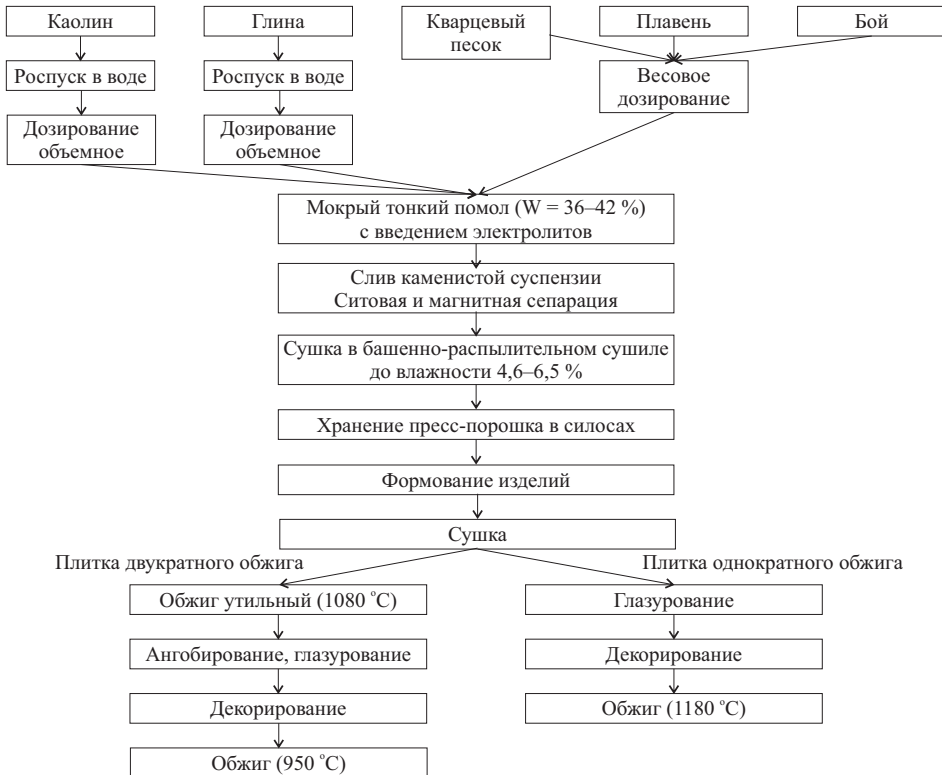


Рис. 43. Технологическая схема производства керамической плитки

При использовании трубных мельниц пластичные компоненты перед подачей на помол подвергают роспуску с добавлением электроли-

тов в виде жидкого стекла, триполифосфата натрия и др. При использовании шаровых мельниц, как правило, все компоненты дозируют с использованием электровесовых тележек, далее подают на загрузку в мельницы. Электролиты загружают непосредственно в мельницу. Влажность шликера при подготовке составляет 36–42 %. Полученный шликер отправляют на сушку в башенно-распылительное сушило (рис. 44). В зарубежной литературе башенно-распылительное сушило иногда называют атолизатором.

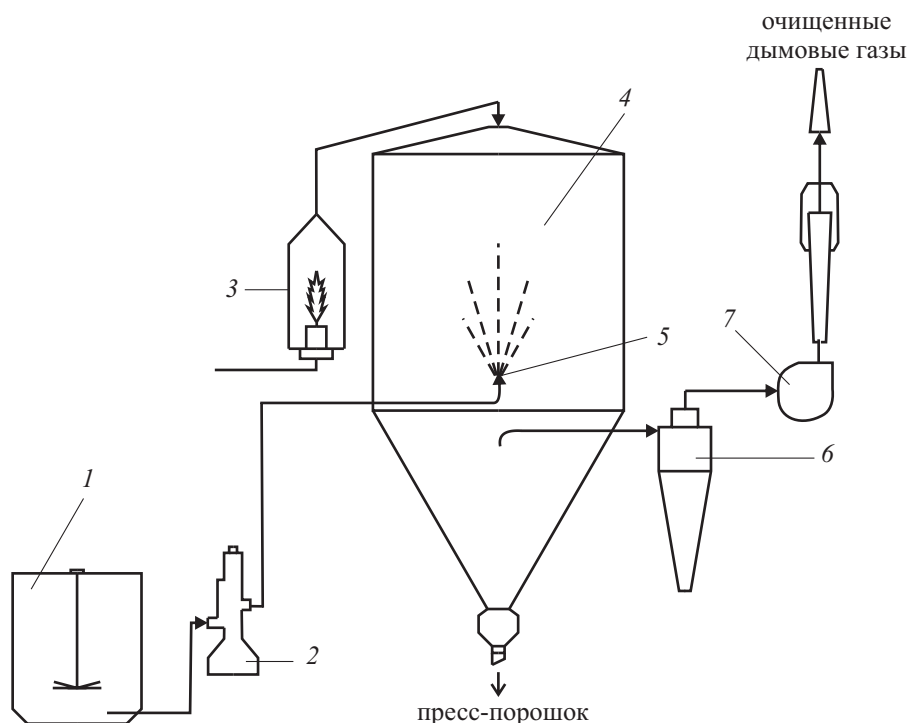


Рис. 44. Схематическое изображение башенного распылительного сушила (атолизатора):

1 — рабочая мешалка со шликером; 2 — поршневой насос; 3 — камера горения; 4 — рабочая камера атолизатора; 5 — распылительные форсунки; 6 — циклоны осадителя пыли; 7 — скруббер мокрой очистки

Принцип сушки заключается в следующем: струя шликера подается поршневым насосом под давлением через сетчатый фильтр и форсунки в сушильную камеру. За счет центробежной силы поток закручивается и вылетает через сопло с отверстием в виде конусного факела

капелек шликера, которые, попадая в нагретое до 350 °С рабочее пространство, быстро отдают влагу и в виде полых сфер оседают в конической части атомизатора. Далее образованные гранулы через секторный затвор высыпаются на ленточный конвейер через вибросито для удаления крупных частиц сушья (брака сушки). Получаемый порошок называют пресс-порошком, размер его частиц колеблется в пределах 0,25–0,5 мм. Примерный гранулометрический состав пресс-порошка следующий:

Размер частиц, мм	Более 1	1–0,5	0,5–0,25	Менее 0,25
Содержание фракции, мас. %	До 5	10–15	45–55	35–40

Далее пресс-порошок отправляется на хранение в силосы, где происходит его охлаждение и вырывание по влажности. После вылеживания пресс-порошок подается на прессование. Для формования плиток используют гидравлические прессы. Удельное давление прессования составляет 20–40 МПа. Сушку плитки-сырца осуществляют в горизонтальных или вертикальных сушилках при температуре 100–115 °С. Время сушки составляет 15–30 мин.

При использовании однократного обжига на сырец после обдува от пыли и орошения водой наносят ангоб. Ангобы получают методом мокрого тонкого помола при плотности получаемой суспензии 1,6–1,7 г/см³. В состав ангоба входят специальные фритты, содержащие глушитель $ZrSiO_4$, каолин, глину, кварцевый песок, глинозем и др. Глушитель $ZrSiO_4$ позволяет закрыть нежелательный темный цвет черепка. После ангобирования плитку подают на глазурование. Ангобы более тугоплавки, чем глазури, и имеют промежуточное значение ТКЛР между значениями глазури и керамики, что позволяет устранить трещинообразование глазурного покрытия в процессе применения изделия.

Фритты получают предварительным сплавлением компонентов до стекловидного состояния. Компоненты фритты смешивают и расплавляют в специальной фриттоварочной печи при температуре выше 1250 °С, затем расплав выливают в холодную воду, получая гранулят. Цель фриттования: перевод водорастворимых компонентов (сода, бура, борная кислота и др.), а также токсичных (оксиды свинца, стронция и др.) в алюминаты, силикаты, бораты, нерастворимые и безопасные соединения преимущественно в стеклообразном состоянии.

Ангоб и глазурь наносят методом стекания суспензии с поверхности гладкого колокола. Кроме этого, используют полив суспензии че-

рез щель или распылением. Для устранения стекания глазури с боковых граней плитки при ее расплавлении в обжиге, а также слипания плиток между собой при перемещении ее в печи обязательно осуществляют зачистку боковых граней. Для декорирования плиток в настоящее время используют специальные принтеры с использованием керамических красок. *Керамические краски* представляют собой минеральные пигменты, приплавляемые к поверхности изделий легкоплавкими стеклами.

На монтажную поверхность плитки частично наносят ангоб, который состоит из неспекающихся материалов: например, каолин и глинозем, каолин и магнезит. Ангоб устраняет прилипание плитки к роликам печи. Скоростной обжиг плитки осуществляют в туннельных щелевых роликовых газовых печах. Температура обжига зависит от применяемых сырьевых материалов и составов масс и составляет 1050–1200 °С. Время обжига 45–60 мин.

Плитка двукратного обжига после формования подвергается утильному обжигу. Температура утильного обжига варьируется в зависимости от состава и технологии производства и составляет 1050–1100 °С. Предварительно обожженная плитка отправляется на ангобирование, глазурование и декорирование. Политой обжиг осуществляют также в щелевых роликовых печах при температуре 950–1100 °С.

4.5. Технология огнеупорных материалов

Огнеупоры — неметаллические материалы, способные выдерживать механические, химические, абразивные и иные нагрузки при температурах выше 1580 °С. *Огнеупорностью* называют способность материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур.

Огнеупоры применяют при сооружении тепловых агрегатов в металлургической, химической, энергетической промышленности, машиностроении, производстве строительных материалов и др. Такое разнообразие областей и условий применения обуславливает большую номенклатуру огнеупорных материалов и изделий как по химическому и фазовому составу, так и по структуре, свойствам и формам применения. Современное проектирование футеровки тепловых агрегатов требует соответствия состава, структуры и свойств огнеупорных

и теплоизоляционных материалов условиям их применения с точки зрения обеспечения заданной стойкости (времени эксплуатации или выработки целевого продукта) и экономической эффективности производства.

Классификация огнеупоров

По ГОСТ 28874–2004 огнеупоры разделяются на формованные изделия, имеющие определенную геометрическую форму и размеры, и неформованные, выпускаемые без определенной формы в виде порошков, масс и волокнистых материалов.

Изделия и неформованные материалы классифицируются по общим (химико-минеральному составу, огнеупорности, пористости, области применения) и специальным (способ формования, тип связки, способ термической обработки, способ дополнительной обработки, физическому состоянию при поставке) признакам.

Основной классификацией огнеупорных и теплоизоляционных материалов является классификация по химико-минеральному составу, которая позволяет подбирать огнеупорные материалы по химическому соответствию корродирующим факторам производства (расплавам, пыли, активной газовой фазе) и друг другу (при дифференцированной футеровке отдельных элементов теплового агрегата, при выборе материалов для рабочего и арматурного, теплоизоляционного слоев футеровки).

Классификация построена по принципу перехода от «кислых» (солей гипотетических кремниевой, хромовой, циркониевой кислот), через нейтральные к «основным» (на основе щелочноземельных оксидов) материалам. «Кислые» огнеупорные материалы (динасовые, хромитовые, цирконовые, бадделеитовые) предназначены для работы в условиях воздействия «кислых» корродиентов (шлаки с модулем основности менее 1, силикатные стекла, газы с высоким содержанием SO_2 , SO_3 , CO_2). На контакте с «кислыми» огнеупорами при высоких температурах, а также в условиях воздействия нейтральных корродиентов (шлаки с основностью около 1, щелочно-силикатные расплавы) могут эффективно работать нейтральные материалы (алюмосиликатные, периклазохромитовые, магнезиальносиликатные, алюминаткальциевые, бадделеито-корундовые). В свою очередь нейтральные огнеупоры при высоких температурах не взаимодействуют с «основными» мате-

риалами (периклазовыми, известковыми), которые обладают наивысшей огнеупорностью и стойкостью по отношению к расплавам на основе железа, а также расплавам (шлакам и стеклам), пылям с модулем основности более 1,3.

Особую роль в технологии огнеупорных материалов занимают углерод и материалы на основе углерода (углеродсодержащие, угольные, графитовые, карбидные). Углерод имеет наивысшую температуру плавления (в неокислительной атмосфере) из всех известных элементов — 3890 °С. Он плохо смачивается расплавами на основе железа и алюминия (как в окисленной, так и в восстановленной формах); хорошо проводит тепло; может образовывать высокопрочные структуры, упрочняющиеся с ростом температуры эксплуатации. Углерод совместим практически со всеми оксидными материалами, что позволяет создавать композиционные структуры с высокими эксплуатационными характеристиками. Углерод существует в нескольких полиморфных модификациях (аморфный — сажа; кристаллические — графит, алмаз; и несколько промежуточных) которые можно использовать для организации структур с разными свойствами. На основе углерода получают синтетические связующие системы и волокнистые материалы, широко используемые в технологии огнеупорных материалов. Широко применяются также материалы на основе карбидов и оксикарбидов (кремния, циркония, бора, гафния) и аналогичные по свойствам нитриды этих же элементов.

Природное сырье огнеупорной промышленности

Для получения огнеупоров выбирают исходное сырье с температурой плавления выше 1580 °С или такое, которое в результате переработки дает новые вещества с огнеупорностью не ниже указанной. Учитывая многотоннажный характер производства огнеупоров, это либо природное сырье, либо синтетическое, произведенное из природного.

Критериев выбора исходных материалов, и соответственно, типов огнеупоров, три.

Химическое соответствие

Огнеупор всегда выбирается под процесс — должен соответствовать по химическому составу корродирующему фактору (шлаку, расплаву, газу и т. п.). Соответственно, выбирается или производится сырье с заданным количеством целевого компонента.

Температура плавления

Из 78 стабильных химических элементов периодической системы Д. И. Менделеева от Н до U (за исключением редкоземельных: № 58–71) температуру плавления, °С: выше 1000 имеют 44 элемента, 1000÷1500—9 элементов, 1500÷2000—15 элементов и выше 2000—10 элементов.

Наибольшую температуру плавления имеет углерод (графит) ~3890 °С. Температуры плавления, °С: вольфрама — 3370, рения — 3000, тантала — 2850, осмия — 2700 и молибдена — 2620.

Все другие элементы, обладающие высокими температурами плавления (>2000 °С), кроме углерода, относятся к редким. Среди химических элементов только углерод имеет значение как массовый огнеупорный материал. Редкие элементы применяют в небольших количествах.

Высшей температурой плавления обладают оксиды и особенно карбиды и нитриды элементов IV и V групп 5-, 6- и 7-го периодов, °С: ZrO_2 2700, ThO_2 >3000, ZrC 3800, HfC 4160, TaC 3900 и др.

Наименьшие температуры плавления имеют кислые оксиды (SiO_2 , TiO_2 и др., кроме ZrO_2), наибольшие — основные оксиды (ThO_2 , HfO_2 , BeO , MgO , CaO и др.). Температуры плавления амфотерных оксидов (Al_2O_3 , Cr_2O_3) занимают промежуточное значение. Наибольшее количество огнеупорных оксидов приходится на основные, наименьшее — на кислотные.

Кроме оксидов, карбидов и нитридов, высокой температурой плавления обладают некоторые силикаты, алюминаты, алюмосиликаты, фосфаты, соединения типа шпинелей и др. (муллит — 1850 °С, благородная шпинель — 2100 °С, фосфат алюминия — 1900 °С).

Наличие

Под наличием понимают распространенность химических элементов в природе и, следовательно, цену.

Из 126 химических элементов периодической системы Д. И. Менделеева лишь немногие имеют большое распространение в земной коре. Такие элементы расположены в верхней части таблицы и относятся к числу элементов с малыми порядковыми номерами.

Наиболее распространенными элементами являются, мас. %: О 49,13; Si 26,0; Al 7,45; Fe 4,20; Ca 3,24; Na 2,40; K 2,35; Mg 2,35; H 1,00; Ti 0,61; Cu 0,35; Cl 0,20. Остальные элементы составляют всего лишь 0,71 мас. %. В земной коре (литосфере) содержится 86,5 % силикатов и алюмосиликатов.

Сопоставляя данные температуры плавления веществ и распространенности их в природе, можно сделать вывод о том, что наибольшее практическое значение в настоящее время для производства огнеупоров (как и всех остальных неметаллических материалов) имеют оксиды кремния, алюминия, магния, хрома, кальция, циркония, бериллия, фосфора, соединения и смеси этих оксидов, а также углерод в виде кокса и графита. Огнеупорные заводы при производстве массовых огнеупоров, конечно, не используют тугоплавкие оксиды в чистом виде, а перерабатывают горные породы: магнезит — для производства периклазовых огнеупоров, хромитовую руду — для производства хромитпериклазохромитовых и периклазошпинелидных, кварцит — дианасовых, доломит — смолодоломитовых, глины и каолины — алюмосиликатных и т. д.

Для производства материалов высшей огнеупорности имеют значение карбиды и нитриды этих же элементов и некоторые редкие элементы в виде их оксидов, карбидов, нитридов и сульфидов (соединения бериллия, титана, цезия, тория и др.).

Особый интерес для производства огнеупоров представляют смеси из огнеупорных сырьевых материалов (оксидов, их соединений и т. п.), отличающихся противоположными свойствами, например усадкой и ростом, или основным и кислым характером и т. д. Такие смеси и их соединения в некоторых случаях позволяют изготавливать огнеупоры с большим постоянством объема, химически нейтральным характером и другими ценными свойствами.

Свойства изделий зависят не только от огнеупорной основы (обычно кристаллической), но и от вида и количества примесей в сырье, связки (стекловидной или кристаллической), цементирующей огнеупорную основу, и в значительной степени от структуры изделий и условий службы.

Основные свойства огнеупоров

Огнеупорностью называется свойство материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур. Огнеупорность материалов определяют в условиях, установленных ГОСТ 4069–69. Огнеупорность материала характеризуется температурой, при которой стандартный образец в виде трехгранной усеченной пирамиды высотой 30 мм с нижним основанием 8 мм и верхним — 2 мм, при нагрева-

нии в печи по заданному режиму размягчается и, наклоняясь, касается своей вершиной подставки, на которой он стоит (рис. 45).

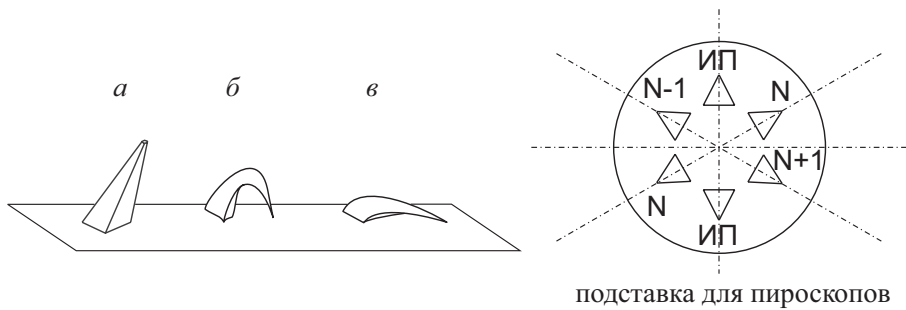


Рис. 45. Определение огнеупорности с помощью пироскопа:

a — начальный образец; *б* — образец, нагретый до температуры огнеупорности; *в* — образец, нагретый выше температуры огнеупорности (ИП — испытуемый пироскоп, *N* — номер стандартного пироскопа, соответствующий предполагаемой температуре испытуемого образца *N* + 1 и *N* – 1 — стандартные пироскопы номером выше и ниже)

Определяемая температура зависит от скорости подъема температуры в печи, размера зерен, газовой среды в печи. Таким образом, огнеупорность является технической константой, и в стандартных условиях зависит от химического и минерального состава и определяется вязкостью расплава, образующегося в материале.

Температура плавления — физическая константа, она не зависит от природы испытания, а только от природы вещества. Для чистых, индивидуальных веществ температура плавления и огнеупорность примерно равны, но для многофазных материалов отличаются.

Макроструктура — это структура огнеупоров, видимая невооруженным глазом или при небольшом увеличении. В первом приближении о макроструктуре судят по излому, а также по таким свойствам, как газопроницаемость, пористость, удельная поверхность.

Газопроницаемость огнеупорных изделий зависит от количества канальных пор, их размера и формы. Наибольшая газопроницаемость соответствует размеру пор 20–100 мкм. Единица газопроницаемости в СИ выражается в квадратных метрах (м^2). Эта газопроницаемость получается при прохождении в 1 с в нормальных условиях через образец с поперечным сечением 1 м^2 , длиной 1 м газа, объемом 1 м^3 , вязкостью 1 Па·с при перепаде давления 1 Па. Практической единицей служит 1 мкм^2 , равный 10^{-12} м^2 .

Пористостью огнеупорных материалов называют отношение объема пор в огнеупоре к его общему объему. Классификация пористости по принципу проницаемости приведена на рис. 46.



Рис. 46. Классификация пористости по принципу проницаемости

Открытую пористость определяют (ГОСТ 2409–2014) как отношение объема открытых пор образца (насыщаемых жидкостью при проведении испытания) к его объему. Общую (истинную) пористость определяют отношением суммарного объема закрытых пор (недоступных для жидкости при проведении испытания) и открытых пор образца к его объему.

В огнеупорных материалах выделяют два вида *удельной поверхности*: внешнюю и полную. Полная удельная поверхность состоит из внешней, включающей суммарную поверхность частиц, и поверхности открытых пор внутри частиц. Удельную поверхность выражают в квадратных сантиметрах (метрах) на 1 г вещества S_g и на 1 см³ объема тела S_v .

Прочность огнеупоров характеризует их способность сопротивляться разрушению под действием внешних сил, вызывающих деформации и внутренние напряжения, т. е. наибольшим внешним напряжением, при котором материал разрушается. Различают прочность на сжатие (ГОСТ 4071.1–94), изгиб и раскалывание при диаметральной сжатии (ГОСТ 10180–2012).

Прочность при высоких температурах определяет пригодность огнеупоров как конструкционного материала для службы в различных условиях. Она характеризуется степенью размягчения под постоянной нагрузкой и выражается температурой, при которой наблюдается деформация изделий. Температура деформации огнеупорных материалов под нагрузкой определяется в основном химико-минералогическим и зерновым составом, строением огнеупоров, соотношением между кристаллическими и стекловидными фазами и др.

Температуру деформации под нагрузкой определяют по ГОСТ 4070—2014. Стандартное испытание огнеупорных материалов проводят при нагревании под нагрузкой 0,2 МПа на образцах высотой 50 и диаметром 36 мм. Образцы помещают в криптоловую печь и нагревают по специальному режиму. По результатам наблюдений строят диаграмму «температура — деформация»: по оси абсцисс откладывают температуру, по оси ординат — изменение высоты образца (рис. 47).

При эксплуатации огнеупорных изделий постоянство объема при высоких температурах имеет большое значение для предотвращения нежелательных изменений в кладке в процессе службы, т. е. необратимых изменений объема огнеупорных изделий, называемых в зависимости от уменьшения или увеличения его дополнительной усадкой или ростом.

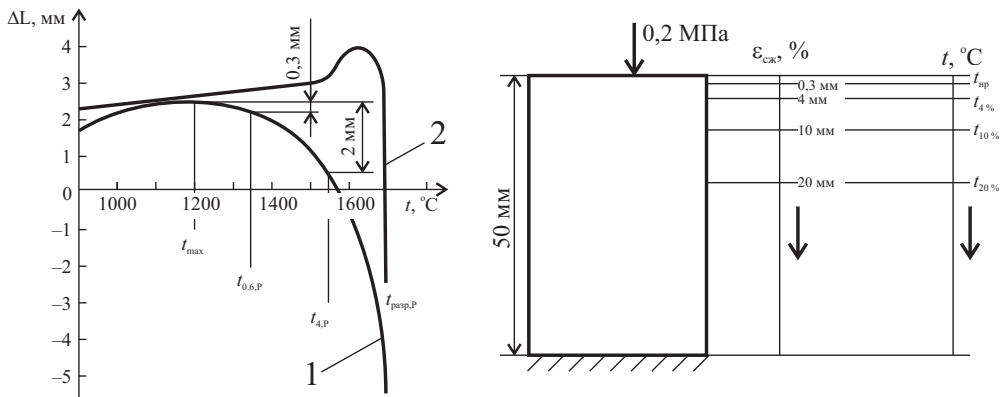


Рис. 47. Кривые деформации шамотных (1) и диначовых (2) огнеупоров под нагрузкой 0,2 МПа при высоких температурах

Дополнительную усадку или рост по ГОСТ 5402.1—2000 (ISO 2478—87) определяют по разности объемов образцов, измеренных до и по-

сле обжига при заданной температуре, а затем пересчитывают полученную объемную усадку (или рост) на линейную в процентах. Для испытания готовят образцы размером по сечению 30×30 и по высоте 60–100 мм. Продолжительность выдержки образцов в печи при конечной температуре – 2 ч.

Температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) называется свойство материала увеличивать свои линейные размеры при его нагревании на 1° , отнесенное к первоначальной длине испытываемого образца и определяют по формуле $\alpha = \frac{\Delta l}{l_0(t_2 - t_1)}$, где α — темпе-

ратурный коэффициент линейного расширения, K^{-1} ; Δl — изменение размеров образца, мм; l_0 — первоначальный размер образца, мм; $t_2 - t_1 = \Delta t$ — интервал температур, соответствующий изменению размеров Δl , $^\circ C$.

Способность материалов, в том числе и огнеупоров, проводить тепло, называется *теплопроводностью*. Она выражает количество тепла, которое проходит через стенку площадью 1 м^2 толщиной 1 м в 1 ч при разности температур на противоположных поверхностях стенки $1^\circ C$. Эта величина теплопроводности λ , Вт/(м·К), получила название коэффициента теплопроводности, который определяют по ГОСТ 12170–85 при стационарном тепловом потоке и температурах нагрева на горячей поверхности испытуемого плоского образца от 400 до $1350^\circ C$.

Термостойкость — способность огнеупоров, не разрушаясь, противостоять резкому изменению температуры. Разрушение огнеупорных изделий происходит в результате возникновения в них внутренних напряжений, связанных с появлением градиента температуры по сечению изделия. При этом величина внутренних напряжений в огнеупорном материале при прочих равных условиях зависит от его прочности, упругости, теплопроводности, термического расширения, а также от геометрических характеристик изделия и условий теплового нагружения (в том числе конфигурации футеровки).

Термостойкость оценивается в форме критериев и обозначается буквой R . Величину R определяют по формуле $R = \frac{P_b(1 - 1/4)}{\pm E}$, где P_b —

предел прочности огнеупора, МПа; μ — коэффициент Пуассона (для огнеупоров имеет значение в пределах 0,2–0,3); α — коэффициент температурного линейного расширения, K^{-1} ; E — модуль упругости

(модуль Юнга), МПа. Физический смысл критериев термостойкости означает градиент температур (ΔT), при котором в изделии могут возникнуть напряжения, сравнимые с пределом прочности изделия при заданном виде нагрузки, они имеют размерность (град). Чем больше значение R , тем выше термостойкость.

В России определение термостойкости ведут в соответствии с ГОСТ 7875.1–94 или 7875.2–94. Для испытания берут или выпиливают изделия размерами $230 \times 113 \times 65$ мм, высушивают и взвешивают. Нагревают их в специальной электропечи с нагревателями из карбида кремния. Изделия вводят в разогретую до 1300°C печь торцом на глубину 50 мм (по длине) и выдерживают в течение 10 мин при этой температуре. Затем изделия вынимают из печи и опускают нагретым концом в бак с проточной водой (температурой $20\text{--}25^\circ\text{C}$) на глубину 50 мм на 5 мин, после чего изделия выдерживают 5–10 мин на воздухе. Нагрев и резкое охлаждение повторяют до тех пор, пока образец не потеряет 20 % массы. Один нагрев и охлаждение составляют теплосмену.

Шлако- и металлоустойчивость. До 50 % огнеупоров разрушается из-за недостаточной устойчивости против воздействия шлака, металла или газа.

При химическом износе оксиды расплава, пыли или газовой фазы, металл реагируют с огнеупором. Степень взаимодействия зависит от температуры в зоне контакта взаимодействующих фаз, состава расплава, пыли, металла и огнеупора. Большая роль в этих процессах принадлежит оксидам железа и щелочных металлов, а также анионам галогенов, наиболее агрессивными по отношению к составляющим огнеупорного материала.

С точки зрения химической кинетики разрушение огнеупоров под действием любого корродиента является гетерогенной реакцией и поэтому в конкретных условиях лимитируется либо транспортными процессами (диффузионный режим реагирования, когда скорость химического взаимодействия расплава и огнеупора много выше, чем скорость удаления продуктов из зоны реакции); либо адсорбционно-химическими процессами (кинетический режим реагирования, когда скорость удаления продуктов из зоны реакции выше, чем скорость химического взаимодействия на границе расплав/огнеупор).

Шлакоразъедание зависит от ряда факторов, к которым относятся: химико-минералогические составы огнеупора и шлака, структура огнеупора, вязкость шлака и условия воздействия шлака на огнеупор. Под

последним понимается наличие движения шлака по поверхности огнеупора или статическое его состояние. Процесс шлакоразъедания описывается уравнением Нернста — Энштейна $\frac{dC}{d\tau} = \frac{R}{6\pi N} \cdot \frac{ST}{r\eta} \cdot \frac{C_n - C_\tau}{\delta}$,

где R — газовая постоянная, нм/(кмоль·°К); N — число Авогадро, 1/моль; S — поверхность огнеупора (включая поры и другие неровности), смоченная расплавленным шлаком, м²; T — абсолютная температура, К; η — вязкость шлака, Па·с; r — радиус пор, м; C_n — концентрация насыщения шлака растворившимся огнеупором при данной температуре, кг/м³; C_τ — концентрация огнеупора в шлаке в момент времени, кг/м³; δ — толщина диффузионного слоя, т. е. пленки шлака на огнеупоре, в которой концентрация падает от C_n до $C = 0$.

Кремнеземистые огнеупоры

Согласно ГОСТ 28874—2004 к группе кремнеземистых огнеупоров относятся:

Тип	Содержание SiO ₂ мас. %
огнеупоры из кремнеземистого стекла	> 98
динасовые	> 93
динасовые с добавками	80–93
кварцевые	> 85

Динасом называют огнеупорный материал с содержанием не менее 93 % SiO₂. Фазовой основой динасовых изделий служит кремнезем в форме тридимита и кристобалита. В зависимости от назначения и свойств различают четыре основных вида динаса: коксовый, металлургический, электродинас и динас для стекловаренных печей.

Огнеупоры из кремнеземистого стекла представлены изделиями для сталеразливочного тракта: стаканы, защитные трубы, фурменные сопла доменных печей, — и, кроме того, бетонными изделиями на основе высококонцентрированных вяжущих суспензий (ВКВС) — фурменные, шиберные и продувочные блоки, бетонные изделия.

Кварцевые изделия представляют собой бетонные изделия, которые применяются в основном в регенеративных нагревательных колodцах прокатных станов.

Кварцевые бетоны применяют для футеровки чугуновозных и сталеразливочных ковшей для получения нержавеющей стали и индукционных печей в кислых процессах.

Динас — типичный кислый материал (SiO_2), главной его особенностью является минимальная ползучесть, сохранение строительной прочности почти до температуры огнеупорности, что обусловлено макроструктурой динаса (прямой связью кристалл — кристалл).

Термостойкость динаса весьма низкая при охлаждении до стандартной (комнатной) температуры — 20°C , и чрезвычайно высокая, если охлаждать огнеупор не ниже 800°C , что связано с нелинейным характером изменения ТКЛР в интервале $20\text{--}1400^\circ\text{C}$.

Сырье для изготовления динаса

Сырьем для изготовления динаса могут служить горные породы с содержанием $\text{SiO}_2 > 95\%$, с медленной или средней скоростью перерождения. Основным сырьем являются кремнеземистые породы, представляющие собой кварциты с содержанием SiO_2 более 95 мас. %. Особенно вредными примесями в сырье являются глинозем и щелочи, сильно понижающие огнеупорность изделий. Также в качестве примесей в кварцитах присутствуют слюды, глинистые минералы, анортит, полевые шпаты, пирит, лимонит.

Изменения, происходящие в кварцитах при обжиге. При обжиге все кварциты увеличиваются в объеме вследствие необратимых полиморфных превращений кварца. Плотность их при обжиге может снижаться от 2,62 до $2,42\text{--}2,5\text{ г/см}^3$, при этом материал разрыхляется, и увеличивается пористость изделий. Этот эффект обусловлен перерождением кварца в тридимит и кристобалит. Большое технологическое значение имеют скорость перерождения и степень разрыхления кварцитов в процессе обжига. Цементные кварциты характеризуются большей скоростью перерождения, чем кристаллические, при этом, чем больше в них цемента, тем выше скорость перерождения. Кварциты со средней, замедленной и медленной скоростями перерождения, удовлетворяющие всем другим требованиям, являются основным сырьем для изготовления динаса. Быстроперерождающиеся кварциты, имеющие повышенную пористость, можно использовать лишь в тонких фракциях. Возможно использовать смеси кварцитов с разными скоростями перерождения, подбирая их соотношение таким образом, чтобы растянуть перерождение во времени. Это увели-

чивает время обжига изделий, но позволяет получать высокую плотность изделий.

Физико-химические основы производства

Основой кристаллической структуры кремнезема является кремнекислородный тетраэдр SiO_4 , играющий роль мономера в полимерной структуре SiO_2 . Различие в структурах основных полиморфных модификаций кремнезема обуславливается различным расположением мономеров относительно друг друга в структуре (рис. 48). В процессе нагревания происходит перестройка структуры по схеме, описанной диаграммой Феннера (рис. 49).

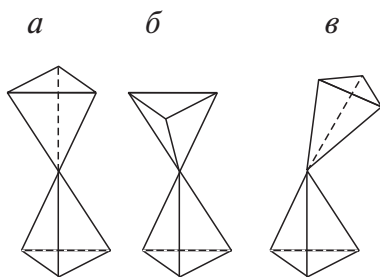


Рис. 48. Расположение тетраэдров в структуре кристалита (а), тридимита (б), кварца (в)

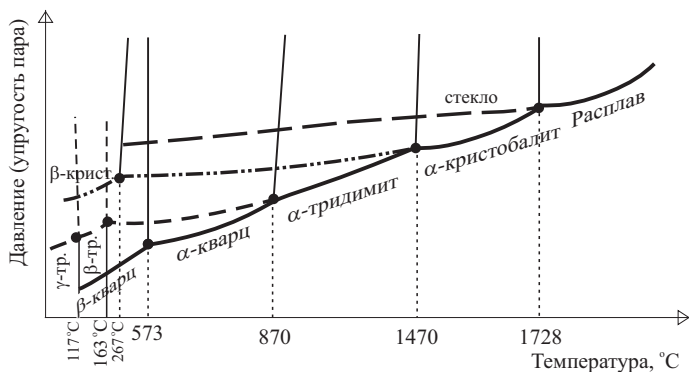


Рис. 49. Диаграмма Феннера

Высокотемпературные переходы типа α - α (модификации I рода) протекают с трудом, что связано с существенной перестройкой струк-

туры. Переходы α - β - γ протекают быстро, т. к. по свойствам и структуре модификации II рода схожи. Превращение кварца в кристобалит начинается с поверхности, и с повышением температуры распространяется к центру зерна.

Еще одной особенностью кремнезема является возможность двух альтернативных путей перерождения кварца в высокотемпературные модификации: в отсутствии жидкой фазы (расплава) происходит прямое перерождение α -кварц \rightarrow α -кристобалит — это так называемое «сухое перерождение». В присутствии жидкой фазы перерождение происходит по схеме α -кварц \rightarrow α -тридимит \rightarrow α -кристобалит путем растворения кварца в жидкой фазе до состояния насыщения расплава по SiO_2 и кристаллизацией из перенасыщенного расплава легких модификаций (тридимита или кристобалита). При этом соотношение тридимит/кристобалит можно регулировать структурой расплава (отношением O/Si , которое, в свою очередь, определяется соотношением $\text{CaO/Fe}_2\text{O}_3$ [Mn_2O_3] в расплаве), температурой его появления, вязкостью и временем обжига изделий. Присутствие Al_2O_3 в системе полностью блокирует образование тридимита. Получить чисто тридимитовый динас невозможно, а вот чистый кристобалит получают и используют в качестве огнеупоров для точного литья.

Свойства динасовых огнеупоров

В зависимости от назначения и свойств различают четыре основных вида динаса: коксовый, металлургический, элеткродинас и стеклодинас. Первые два вида — преимущественно тридимитовые, остальные — преимущественно кристобалитовые. Особенность структуры динаса — наличие жидкой фазы, которая не смачивает кристаллическую и не мешает прямой связи кристалл — кристалл, но обуславливает его уникальные термомеханические свойства. Огнеупорность динасовых огнеупоров составляет 1690–1730 °С, а температура начала деформации и температура ползучести — 1670–1710 °С. Характер разрушения динаса хрупкий. Термостойкость ниже температуры появления жидкой фазы практически отсутствует (разрушается при первом нагревании), при температурах более 1100 °С — высокая. Теплопроводность динаса 1,75–2,2 Вт/(м·К), прочность при сжатии 20–35 МПа. ТКЛР в интервале температур 20–1200 °С составляет $12,82 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Фазовый состав динасовых огнеупоров следующий: 8–15 % стеклофазы и примесных минералов, 60–85 % тридимита, 20–30 % кристобалита.

Технология производства динасовых огнеупоров

Переработка кварцитов включает дробление, обогащение, измельчение, рассев и тонкий помол кварцитов, поступающих в производство. Дробление и измельчение кварцитов проводят в несколько стадий (рис. 50). Грубое дробление осуществляют в щековых дробилках с размерами входной щели $1200 \times 1500 \times 300$ мм. Максимальный размер кусков кварцита при этом не должен превышать 1 м в одном измерении. На среднее дробление в щековых и конусных дробилках кварцит поступает в кусках размером не более 300 мм в поперечнике. После дробления кварцит поступает на виброгрохот для промывки водой и последующего разделения на классы. В результате промывки в виде шлама удаляются в основном глинистые и другие примеси. К тому же мокрые кварциты в дальнейшем выделяют меньше пыли при измельчении.

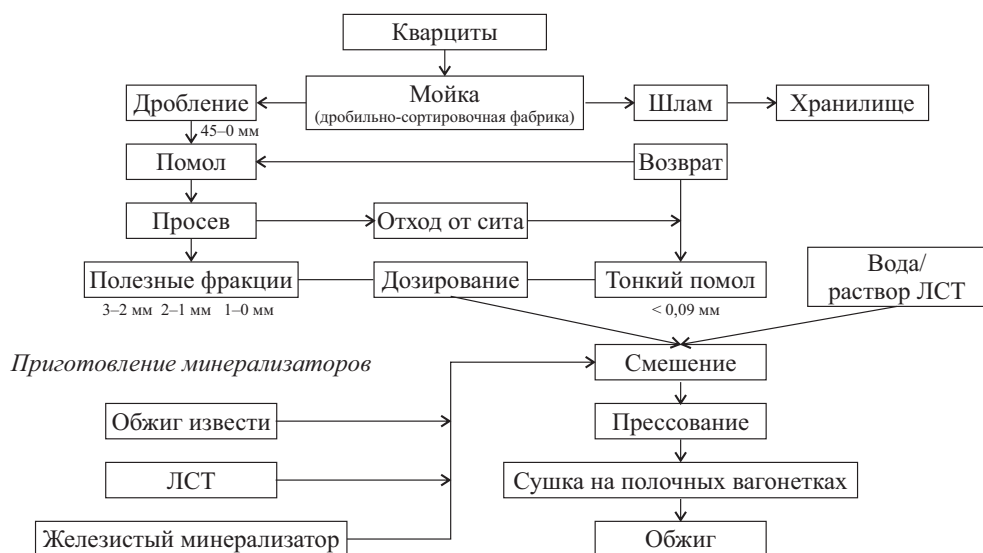


Рис. 50. Принципиальная схема производства динаса

Помол кварцита производят на бегунах с самоотсевом с тяжелыми катками массой до 6 т и размерами отверстий в броневых плитах 6 мм. Зерновой состав кварцитов после помола составляет, мас. %: остаток на сите 6 мм — не более 7, фракции 3–2 мм — не менее 20. При помоле в бегунах для снижения пылевыведения разбрызгивают воду, и порошок увлажняется до влажности 1,8–2 %. Степень измельчения квар-

цита и производительность бегунов регулируют диаметром отверстий броневого сита и количеством подаваемого материала.

Тонкодисперсную фракцию кварцитового порошка $< 0,09$ мм получают помолом, как правило, в двухкамерных трубных мельницах «отказа» после рассева порошка на вибрационных ситах. Содержание частиц кварцита после помола размерами $< 0,09$ мм должно быть не менее 80 %. Тонкость помола регулируют загрузкой шаров в камеры, размерами шаров и крупностью загружаемого кварцита. Приготовленные молотые материалы хранятся отдельно в бункерах.

Минерализующие добавки вводят в шихту тримитового динаса в количестве 1–2 % для повышения термостойкости в обжиге и облегчения перерождения кварца в тримит. Наибольшее распространение получил железистый минерализатор, который совместно с CaO и SiO_2 в обжиге образует расплав при температуре 1100°C .

Известь придает массе некоторую связанность, что дает возможность прессовать ее на прессах; при сушке известь связывает зерна кварцита и придает прочность сырцу; в ходе обжига CaO образует с SiO_2 и другими добавками жидкую фазу, которая активно участвует в формировании кристаллического каркаса огнеупора. Железосодержащая добавка после измельчения до фракции менее 0,2 мм вводится сухим или мокрым способом. При мокром способе помола с известковым молоком получают известково-железистую смесь (ИЖС), при сухом способе помол осуществляют с комовой известью, получая в итоге сухой минерализатор. При производстве кристобалитового динаса используется только известковый минерализатор с добавкой глины в количестве до 1 мас. %.

Клеящие добавки, например, лигносульфонат технический (ЛСТ) или аналоги, используются для повышения связанности массы, а после сушки — прочности сформованного сырца.

При использовании ИЖС известь, железистый минерализатор и временную технологическую связку (ЛСТ, поливиниловый спирт и др.) готовят совместным помолом с заданным соотношением $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. ИЖС перекачивают в расходную мешалку и подают в смеситель, одновременно обеспечивая необходимую влажность шихты.

При использовании сухих минерализаторов известь, железосодержащий компонент или глину в смеситель подают в сухом молотом виде, а необходимую влажность шихты обеспечивают водным раствором клеящей добавки.

Динасовой шихтой называют смесь сухих порошков различной крупности. Оптимальный зерновой состав, обеспечивающий хорошую укладку зерен кварцита и формуемость масс, содержит как крупные (до 3 мм), так и мелкие ($< 0,09$ мм) зерна кварцитового порошка. Минимальная пористость динасового сырца достигается при содержании фракции 3–1 мм — 20–25 %, фракции 1–0,5 мм — 10–20 % и фракции $< 0,5$ мм — 50–60 %. Сильное влияние на плотность сырца и количество тридимита в изделиях оказывает содержание в тонкой фракции зерен размером $< 0,09$ мм. Чем тоньше зерновой состав, тем большая часть кварца превращается в тридимит в обжиге. При крупном зерновом составе увеличивается содержание кристобалита.

Динасовую массу готовят в смесителях интенсивного перемешивания типа «Айрих». При приготовлении динасовых масс в таких смесителях длительность приготовления масс сокращается на 30–35 % и снижается домол кварцита. Общее время смешения массы в смесителях составляет 8–10 мин. Влажность динасовых масс находится в пределах, %: 5,0–5,5 для обычных изделий, 7–8,5 для легковесных и 4–4,5 для плотных и высокоплотных изделий, изготавливаемых на гидравлических прессах.

Динасовая масса, из которой прессуют изделия, представляет собой смесь измельченного кварцита требуемого зернового состава с введенной ИЖС. Динасовые массы являются непластичными, жесткими, труднопрессуемыми. Для прессования динасовых изделий применяют механические, фрикционные и гидравлические прессы. Можно пользоваться также вибрационной трамбовкой. На механических прессах прессовое давление достигает 25–200, а на гидравлических — до 1200 МПа. При прессовании динасового сырца коэффициент заполнения формы принимают равным 1,45–1,50. Кажущаяся плотность спрессованного сырца должна быть не менее $2,30 \text{ г/см}^3$.

Сушат динасовый сырец в туннельных сушилах с противоточным движением теплоносителя. В процессе сушки из сырца удаляется влага, и влажность сырца снижается с 4,0–5,0 до 0,5–1,0 %, происходит кристаллизация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и образуются гидросиликаты кальция, предел прочности при сжатии сырца возрастает до 10–15 МПа. Высушенный сырец при простукивании стальным молотком должен издавать чистый (не глухой) звук.

Обжиг динасовых изделий является наиболее сложным и дорогим технологическим переделом производства. В ходе обжига протекают

разнообразные физико-химические процессы, которые идут в твердой и жидкой фазах и сопровождаются большими объемными эффектами. Под влиянием фазовых переходов спекание динаса при обжиге происходит без уплотнения, чаще с разрыхлением и увеличением пористости. Динас упрочняется в обжиге благодаря образованию кристаллического каркаса из тридимита. Обжиг динаса в основном ведут в туннельных печах, которые по легкости обслуживания, возможности автоматизации всего процесса обжига являются наиболее прогрессивными печами.

Алюмосиликатные огнеупоры

Шамотными называют огнеупоры, содержащие Al_2O_3 от 28 до 45 % и изготавливаемые из смеси огнеупорных глин и/или каолинов и инертного обожженного заполнителя (шамота), изготовленного из глин или каолинов.

Полукислые огнеупоры содержат менее 28 % Al_2O_3 , более 65 % и SiO_2 .

В зависимости от исходного сырья различают: шамотные; шамотно-каолиновые и каолиновые, изготавливаемые из каолинов с добавкой глины; полукислые (кварцеглинистые и кварцекаолиновые), содержащие примеси кварца и изготавливаемые на глинистой связке.

По количеству шамота в шихте различают: бесшамотные, малошамотные (до 30 %), шамотные (от 40 до 65 %) и многошамотные (> 80 %) изделия.

В зависимости от влажности шамотных масс различают изделия, изготавливаемые из пластичных (содержание влаги свыше 15 %) и полусухих (содержание влаги до 10 %) масс.

С ы р ь е . Для производства шамотных, каолиновых и полукислых огнеупоров исходным сырьем служат природные огнеупорные глины и каолины. Огнеупорные глины имеют огнеупорность $> 1580^\circ\text{C}$. В России наиболее распространены три типа глин: каолининовые, гидрослюдистые и монтмориллонитовые. Комбинация их образует ряд промежуточных типов глин. Каолининовые и гидрослюдистые глины имеют близкий химический состав, но каолининовые спекаются при более высокой температуре.

В технологии определенное значение имеют пластичность и связующая способность глин. Как правило, чем выше пластичность, тем лучше связующая способность.

Производство шамота. Шамот получают обжигом глины до пористости не более 5 %. Наибольшее распространение в промышленности получили вращающиеся печи. Схема обжига глины во вращающейся печи по сухому способу приведена на рис. 51.

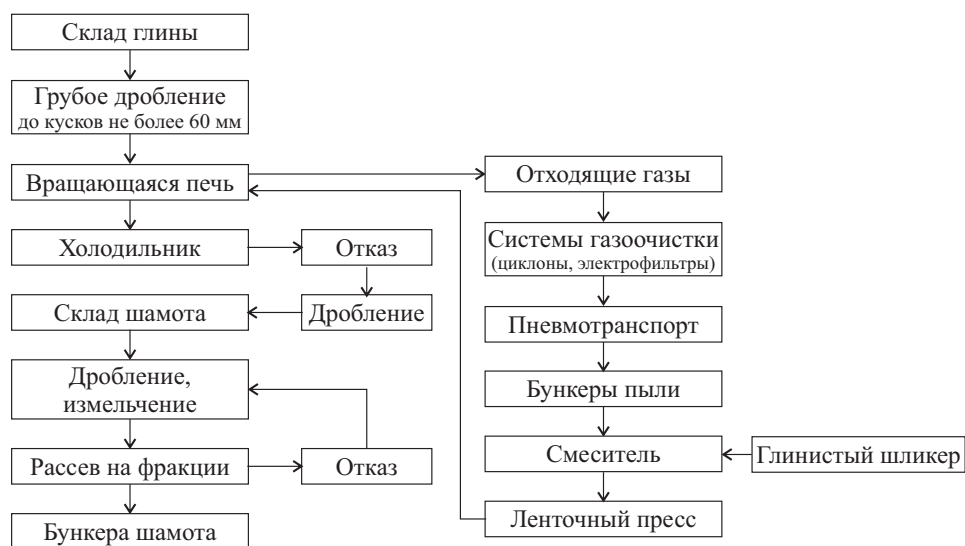


Рис. 51. Схема обжига глины во вращающейся печи по сухому способу

Глина со склада подается на грубое дробление в дробильные вальцы, где измельчается на куски не более 60 мм и транспортирующими устройствами направляется на обжиг во вращающуюся печь.

Во время обжига в печи происходят существенные изменения глины, связанные с потерей массы, усадкой и изменением минерального состава. Из глины по мере ее движения во вращающейся печи постепенно удаляется свободная, а затем и химически связанная вода. Каолинит, лишенный влаги, необратимо теряет пластичность. Заметное спекание глин наблюдается при температурах $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и сопровождается уменьшением пористости. Усадка глин в обжиге составляет 3–16 %. Температура обжига зависит от типа глин и составляет, $^{\circ}\text{C}$: каолинитовых — 1350–1450, монтмориллонитовых — 1100–1200.

Для обжига глины получила распространение вращающаяся печь с длиной корпуса 60 м и диаметром $3 \times 3,6$ м. Производительность таких печей находится в пределах 12–16 т/ч. Из вращающейся печи ша-

мот поступает в холодильник, заканчивающийся сеткой с размером ячейки 10 мм. Фракция > 10 мм подвергается измельчению и совместно с основной частью шамота фракции 10–0 мм направляется в силосные башни или склад на хранение. Шамот, полученный во вращающейся печи, не подвергается дроблению.

При движении материала в печи дымовыми газами уносится много частиц тонких фракций из разных зон печи. Пылеунос зависит от свойств глины, режима обжига, размеров печи, скорости движения дымовых газов и других факторов и колеблется от 14 до 25 %, поэтому дымовые газы обязательно очищают перед их сбросом в атмосферу.

Отходящие газы очищаются от пыли в системе газоочистки, включающей циклоны и электрофилтры. Пыль, уловленную в циклонах и электрофилтрах, перерабатывают в смесителе с глиной, получаемой от осыпи в пылевой камере, увлажняют глинистым шликером и уплотняют в ленточном прессе. Готовые брикеты снова загружаются в печь. Для обжига глины на шамот применяют и другие тепловые агрегаты, например шахтные печи.

Зерновой состав шамота влияет на свойства изделий, особенно когда его содержание превышает 70–75 % в шихте. Различают два типа зерновых составов — непрерывный, в котором нет резкой разницы между отдельными фракциями — переход от крупной к средней и тонкой более или менее непрерывный; прерывный, с более или менее резким переходом от одной фракции к другой — от крупной к средней и от средней к тонкой.

При производстве шамотных изделий пластическим способом шамот не классифицируют, так как его содержание в массе меньше, чем глины, и зерна шамота полностью окружены глинистым веществом. При производстве многошамотных изделий размер зерен и соотношение отдельных фракций оказывают влияние на плотность укладки. В этом случае шамот фракционируют на две-три фракции, отличающиеся между собой размерами в 10–20 раз. По верхнему пределу крупности выделяют три типа шамота с размером зерна, мм: 5–4, 4–3 и 3–2, в зависимости от размера изготавливаемых изделий и требуемых свойств. Размер и содержание тонких фракций ($< 0,1$ мм) определяют опытным путем. Мелкие фракции влияют на плотность укладки и способствуют спеканию, но затрудняют прессование изделий.

Для большинства изделий шамот не разделяют на фракции, но нормализуют содержание зерен $< 0,5$ мм (35–45 %), иногда и $< 0,063$ мм

(15–20 %). Зерновой состав шамота, часто используемого предприятиями, следующий:

Фракция, мм	> 3	3–2	2–0,5	< 0,5
Содержание, %	2–5	3–10	35–45	35–50

К общепринятым относят также следующие положения: для производства плотных изделий берут шамот с меньшим верхним пределом крупности (более тонкозернистый); для производства термостойких изделий с большим верхним пределом крупности (более грубозернистый).

Для многошамотных изделий, в которых глины мало, имеет существенное значение плотность укладки шамотных зерен, которая также регулирует и усадку изделий. Грубозернистые массы являются менее усадочными, а тонкозернистые — более высокоусадочными при одном и том же их количестве. Увеличение содержания тонкой фракции в пределах от 30–35 до 50–55 % сопровождается ростом огневой усадки с 2 до 3–3,5 % и повышением плотности изделий с 2,27 до 2,30 г/см³. Пористость сырца при этом не более 15–16 %. Колебание содержания глины в пределах 5–25 % при неизменном количестве крупной фракции заметного влияния на величину усадки не оказывает.

Шамотный порошок требуемого зернового состава получают помолом шамота в шаровой мельнице. Кроме шаровой мельницы, применяют вальцы, бегуны и другие помольные машины. Рассев шамота на отдельные фракции производят на ситах (вибрационных, качающихся и др.). Возврат, т. е. фракцию порошка, не прошедшую через сито с максимальным размером, возвращают на повторное измельчение в мельницу. Готовые порошки требуемого зернового состава хранят в бункерах.

Производство глины на связку. В производстве шамотных изделий применяют молотую глину. Свойства исходной глины и тонкость помола определяют свойства готовых изделий.

При пластическом способе производства верхний предел измельчения глины достигает 0,6–1 мм; при полусухом способе, когда глина вводится в ограниченном количестве и должна быть равномерно распределена по поверхности зерен шамота, верхний предел крупности не превышает 0,2–0,5 мм. Типовая технологическая схема подготовки связующей глины показана на рис. 52.

После грубого дробления до кусков не более 50 мм глина поступает на сушку в сушильный барабан, где ее сушат в прямотоке, т. е.

теплоноситель и глина в сушильном барабане движутся в одном направлении. В этом случае температура теплоносителя резко снижается в начале барабана вследствие большого количества испаряющейся воды из глины и тем самым исключается возможность пересушки глины.

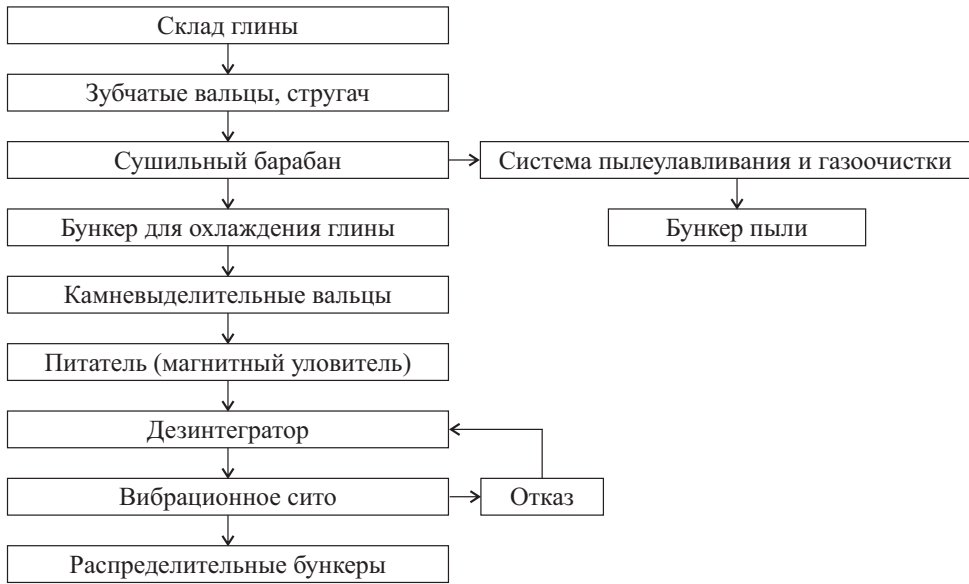


Рис. 52. Типовая технологическая схема подготовки связующей глины

В качестве теплоносителя применяют дымовые газы от сжигания природного газа, отходящее тепло обжиговых печей и т. д. Температура входящих газов в сушильный барабан составляет не более 900 °С, на выходе — не ниже 100 °С. Влажность глины в процессе сушки снижается от 15–20 до 7–10 %. Время пребывания глины в сушильном барабане находится в пределах 20–30 мин при длине барабана 8–14 м. Производительность сушильных барабанов составляет 10–14 т/ч. Пересушивать глину не рекомендуется, так как при помоле такая глина сильно пылит.

Помол сухой глины производят в дезинтеграторах, молотковых и шаровых мельницах и бегунах. Наибольшее распространение получили дезинтеграторы. Однако их применение требует удаления из глины крупных кусков недробимого материала (металла, камней и т. п.), попадание которых в корзину приводит к выходу из работы дезинте-

гратора. Для этой цели предусмотрена установка камневыведительных валцов и магнитного уловителя.

Отходящие газы, содержащие пыль крупностью до 25 мкм, направляются в систему пылеочистки, состоящую из циклонов, эффективность работы которых составляет не выше 70–75 %. Для более эффективной очистки газов, поступающих от сушильных барабанов, применяют двухступенчатые системы, где во второй ступени применяют более высокоэффективные аппараты (электрофильтры и рукавные фильтры), степень улавливания пыли в которых составляет не менее 98 %.

Глину на связку можно получить и другими способами, например, комбинируя сушку и помол в одном агрегате (аэробильная мельница) или путем распыления глиняного шликера в распылительных сушилках.

Производство изделий полусухим способом. Подавляющее большинство шамотных, каолиновых и полукислых огнеупоров производят полусухим способом из масс влажностью 5–8 %. Оптимальное содержание глины находится в пределах 8–12 %, причем часть глины (2–3 %) вводят в виде шликера. Его готовят в пропеллерных мешалках из молотой глины и водного раствора лигносульфоната технического плотностью 1,03–1,06 г/см³. Плотность готового шликера в зависимости от содержания в нем глины находится в пределах 1,16–1,30 г/см³. Схема производства изделий полусухим способом приведена на рис. 53.

Массу для полусухого прессования готовят либо путем смешения глины и шамота с последующим введением воды или шликера, либо шамот предварительно увлажняют шликером (или водой) и затем смешивают с сухой глиной. Наилучшие результаты получены, когда глина и шамот смешиваются по схеме, приведенной ниже. В этом случае часть глины вводится в виде шликера, а основное количество — в виде смеси совместного помола (ССП) связующей глины и тонкомолотого шамота. При совместном помоле глины и тонкой фракции шамота достигается очень хорошее смешение. Для приготовления массы применяют смесительные бегуны и бегунковые смесители центробежного действия. Смесительные бегуны дополнительно уплотняют массу, поэтому после смешения массу пропускают через протирачное сито. Производительность смесительных бегунов при 6–8 замесах в час составляет 8 т/ч.



Рис. 53. Технологическая схема производства изделий полусухим способом

Прессование шамотных изделий полусухим способом производят на колено-рычажных, фрикционных и гидравлических прессах. Давление прессования зависит от количества глины в шихте и находится в пределах от 40 до 100 МПа. Увеличение давления прессования положительно влияет на повышение плотности и шлакоустойчивости изделий, снижение пористости.

Наиболее частым браком при прессовании полусухих масс является перепрессовка, появляющаяся вследствие запрессовки воздуха в массу, при снятии давления наблюдается расширение изделия. Перепрессовка может возникнуть также вследствие больших упругих деформаций. Перепрессовочные трещины могут также появиться при нарушении дозировки массы в пресс-форму пресса и зернового состава исходного порошка. При прессовании тонкозернистых масс происходит на-

липание ее на пуансоны, что устраняют путем посыпки поверхности тонким порошком шамота, подогревом прессующих пластин верхнего и нижнего пуансона и другими способами.

Предел прочности при сжатии спрессованного сырца составляет не менее 5 МПа, что позволяет использовать механизированную садку изделий на печные вагоны или формировать пакеты с последующей их садкой на печные вагоны.

Производство изделий пластическим способом. Этим способом в настоящее время изготавливают в основном фасонные огнеупоры повышенной сложности. Пластические массы применяют при ручной формовке различных изделий. Принципиальная схема производства шамотных изделий пластическим способом приведена на рис. 54.

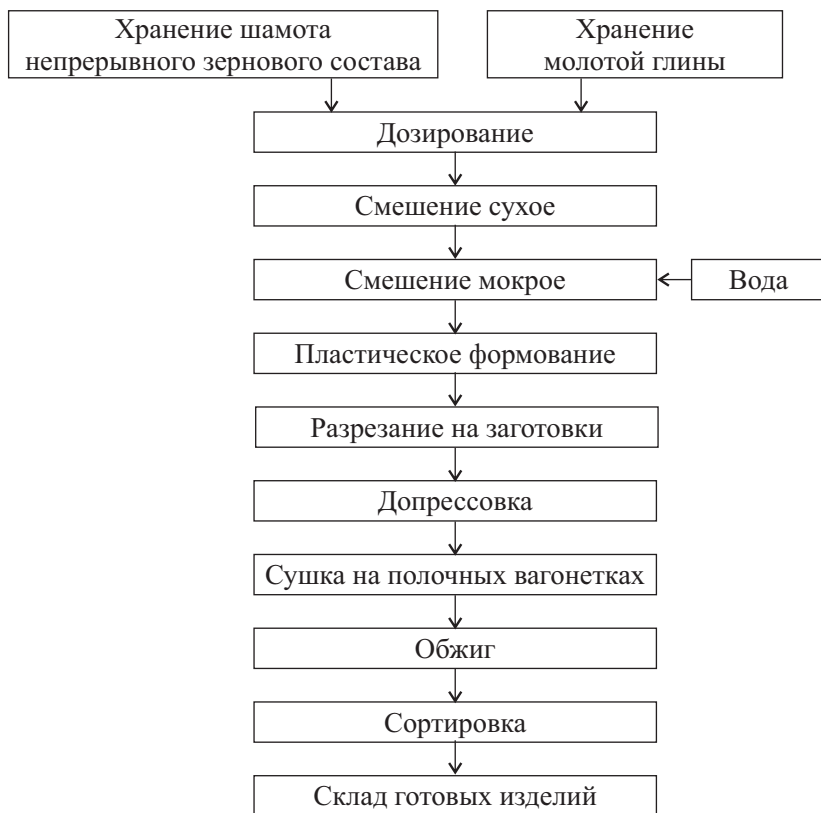


Рис. 54. Принципиальная схема производства шамотных изделий пластическим способом

Условно весь процесс производства можно разделить на получение заготовки на ленточном или вакуум-ленточном прессе и прессовании из нее сырца на допрессовочных прессах.

Смешение в обоих случаях ведут с помощью двухвальных смесителей. Шихту увлажняют водой до влажности 18–20 % и направляют на начальное уплотнение в ленточный пресс. Для повышения пластичности массы применяют вакуумирование массы до остаточного давления 2,66 кПа и переработку в ленточных вакуум-прессах.

Основное уплотнение массы происходит в головке ленточного пресса, куда масса подается с помощью шнека под давлением около 2 МПа. Производительность ленточного пресса составляет 10–12 т/ч.

Наиболее частый брак в работе ленточного пресса — образование слоистости заготовки (свиль), вызванное неравномерным движением массы через мундштук пресса. Внутренние слои движутся по центру быстрее, чем внешние, испытывающие трение о стенки формы. Для уменьшения трения подогревают мундштук, создают водную пленку между стенкой формы и движущейся массой, изменяют конструкцию мундштука и др.

Окончательное оформление заготовки в сырец производят на допрессовочных прессах различных конструкций: эксцентриковых, кривошипных, фрикционных и др. Прессовое усилие, развиваемое этими прессами, невелико и составляет около 3,0 МПа. Для предотвращения налипания массы к стенкам пресс-формы ее смазывают смесью керосина (98 %) и стеарина (2 %). После прессования на допрессовочном прессе сырец помещают на полочную вагонетку и направляют в сушила.

Сушка и обжиг шамотных огнеупоров. Влажность шамотного сырца, спрессованного из пластических масс, находится в пределах 16–18 %, при полусухом прессовании — 6–9 %.

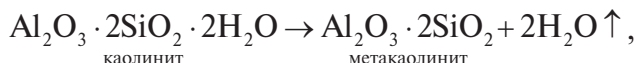
Сырец пластического прессования сушат в один ряд на полочных вагонетках. В сушилах происходит удаление воды, что ведет к повышению механической прочности и уменьшению размеров сырца. Усадка сырца пластического формования в зависимости от влажности массы, содержания глины в ней и ее качества достигает 6 %, а конечная влажность составляет не более 2–3 %. Сушка сырца должна проходить так, чтобы разница во влажности наружных и внутренних слоев изделия была как можно меньше. Для сушки сырца применяют туннельные сушила, в которых сырец, находящийся на полочных ва-

гонетках, движется по туннелю навстречу подогретому воздуху. Температура теплоносителя на входе составляет 120–140, а на выходе — 35–40 °С. Сушка сырца заканчивается за 20–30 ч. Сушила делают блоками из нескольких туннелей длиной от 25 до 40 м. Число туннелей в блоке зависит от необходимой производительности, влажности сырца и режима сушки.

Характерными видами брака сушки сырца пластического прессования являются трещины на гранях изделий, неравномерная усадка (кривизна) и влажность изделий по высоте вагонетки и др., которые ликвидируют путем регулирования скорости, температуры по высоте туннеля, увеличения подачи теплоносителя и т. п.

Изделия полусухого прессования сушат на вагонетках туннельных печей. В этом случае сушила объединяют с туннельной печью. Теплоносителем служит воздух, отбираемый из зоны охлаждения туннельной печи. Температура воздуха на входе в сушила составляет 210–230, на выходе — 90–100 °С. Продолжительность сушки колеблется в пределах 14–21 ч, при этом конечная влажность высушенных изделий, как правило, не превышает 1 %.

Шамотные изделия обжигают в туннельных печах. Режим обжига строится с учетом всех процессов, происходящих в сырце при нагревании. При нагревании до 200 °С из сырца удаляется остаточная влага, при 400–600 °С в связующей глине происходит разложение каолинита по реакции



которая сопровождается усадкой до 0,50 %. При дальнейшем нагревании в интервале температур 600–900 °С происходят равномерная линейная усадка до 1,0 %, окисление органических примесей, сульфидов и разложение карбонатов. Собственно спекание изделий начинается при 1000–1100 °С.

Конечная температура обжига зависит от типа связующей глины и для шамотных огнеупоров равна 1300–1450 °С, каолиновых — 1450–1550 °С. Повышение температуры обжига приводит к пережогу и повышению пористости изделий, снижению температуры деформации под нагрузкой. При конечной температуре обжига делают выдержку в течение 4–8 ч.

Газовый режим при обжиге шамотных изделий не регламентируется, и в туннельных печах он, как правило, окислительный. В качестве

топлива применяют природный газ и мазут. Первичный воздух в зоне обжига подают непосредственно с топливом вентиляторами высокого давления, а вторичный поступает из зоны охлаждения за счет перепада давления на границах зоны обжига. Расход условного топлива на обжиг составляет 9–10 % при температуре обжига 1320–1380 °С.

К шамотным огнеупорным изделиям, как разновидность их, относятся шамотно-каолиновые. Их технология мало чем отличается от технологии шамотных. Различия заключаются в исходном сырье и более высоких температурах обжига, как шамота, так и изделий на его основе. Каолин содержит меньше примесей, чем огнеупорные глины (2,5–3 вместо 5–6 %); они более грубодисперсны, а поэтому спекаются при более высоких температурах. Выход муллита у них на 5–10 % выше, чем у шамотных, и составляет 55–60 %.

Схема производства полукислых огнеупоров представляет собой обычную технологию шамотных изделий. Полукислые массы вследствие малой пористости кремнезема отличаются от шамотных меньшей влажностью. Свойства полукислых огнеупоров во многом зависят от качества глины и величины зерен кремнезема. Тонкодисперсный кремнезем образует больше расплава в обжиге, чем крупнозернистый. Кроме того, крупнозернистый кварц способствует образованию на изделиях посечек и трещин.

Основные свойства шамотных, каолиновых и полукислых изделий. Огнеупорность этих изделий находится в пределах 1580–1770 °С и зависит от их химического и минерального составов. Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа составляет, °С: для шамотных — 1250–1400, для каолиновых — 1450–1550, для полукислых — 1300–1400. Все алюмосиликатные огнеупоры имеют хорошую термостойкость, и, как правило, она выше у многошамотных изделий. Так, изделия, изготовленные из пластических масс, выдерживают от 6 до 12, а из полусухих — от 7 до 50 водных теплосмен. Предел прочности при сжатии у шамотных огнеупоров не менее 10,0–12,5, каолиновых — 30,0 и полукислых — 10–15 МПа. Пористость шамотных, каолиновых и полукислых изделий в зависимости от их назначения колеблется в пределах 15–30 %. Полукислые огнеупоры в службе имеют меньшую усадку, чем шамотные, а некоторые из них дают рост. Объемопостоянство полукислых изделий в службе обеспечивается подбором количества и размера зерен кварцитового компонента. В этом их преимущество перед шамотными.

Магнезиальные огнеупоры

Имеется несколько источников минерального сырья для производства периклазовых огнеупоров: магнезит, брусит, бишофит и др. В России таким сырьем в настоящее время являются природные магнезиты, наиболее крупное из разрабатываемых месторождений расположено в г. Сатке Челябинской области. Эксплуатируются и другие месторождения: Онотское, Савиновское, Кульдурское и др.

Переработка сырого магнезита

Принципиальная схема переработки сырого магнезита представлена на рис. 55.

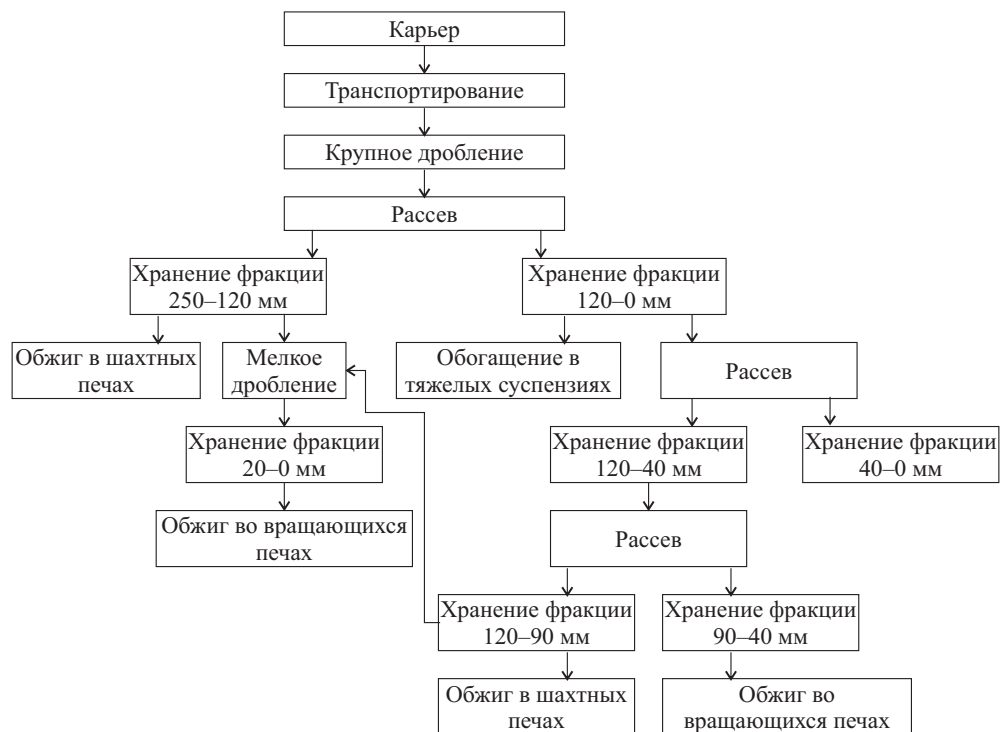


Рис. 55. Технологическая схема переработки магнезита

Средний химический состав магнезита, мас. %: MgO — 45,5; CaO — 1,7; SiO₂—1,3—1,5, CO₂—54,1.

В качестве магнезиального сырья используется магнезит разной чистоты. В связи с этим требуется обогащение сырья. Обогащением в тяжелых суспензиях из некондиционного магнезита получают сырой магнезит, удовлетворяющий требованиям магнезита марок СМ-1, СМ-2 и СМ-3. Неравномерное распределение доломита в магнезите предопределяет сохранение отдельных включений СаО в обожженном порошке.

Производство кальцинированного магнезита

Из сырого магнезита ввиду его большой (до 25 %) усадки при обжиге изделия не изготавливают. Первоначально из сырого магнезита путем обжига получают спеченные периклазовые порошки. Обжиг магнезитов осуществляют в шахтных или вращающихся печах.

При обжиге магнезита происходит разложение карбоната магния с выделением углекислого газа по реакции



Реакция идет с поглощением тепла $q = 2753$ кДж/кг MgO. Карбонат кальция CaCO_3 , присутствующий в виде известняка или доломита, при нагревании также разлагается:



а расход тепла составляет $q = 2828$ кДж/кг СаО.

Кальцинированный магнезит получают обжигом сырого магнезита либо во вращающихся, либо в многоподовых печах.

Для производства зернистого кальцинированного магнезита используют сырой магнезит фракций 40–8 мм, содержащих SiO_2 и СаО не более 0,5 и 4,0 мас. % соответственно.

Температура в зоне обжига вращающихся печей должна быть в пределах 1000–1200 °С. Карбонат магния в указанном интервале полностью разрушается до дисперсного состояния, а примеси остаются в исходном состоянии. Из вращающейся печи термообработанный продукт поступает в барабанный холодильник и на его выходе разделяется на сите на две фракции: более 4 и менее 4 мм. Зернистый продукт фракции более 4 мм в зависимости от качества направляется на производство товарных порошков с дополнительным обжигом во вращающихся печах при температурах выше 1600 °С. Зернистый продукт фракции менее 4 мм имеет высокую открытую пористость и дефектность структуры и, как следствие, высокую химическую активность.

Вращающиеся печи для обжига и термообработки высокодисперсных продуктов (гидрат $\text{Mg}(\text{OH})_2$, флотоконцентрат магнезита и др.) не применяют из-за повышенного пылеуноса. Для термообработки дисперсных продуктов в этом случае используют многоподовые печи. Удельный расход топлива на 1 т кальцинированного магнезита в два раза меньше, чем при обжиге во вращающейся печи; на 50 % снижаются потери сырья от некачественного обжига; в три раза ниже эксплуатационные расходы.

После обжига кальцинированный магнезит охлаждается и подается на помол и последующее брикетирование перед высокотемпературным обжигом. Готовый кальцинированный магнезит содержит более 97 % оксида магния. Производительность многоподовой печи составляет 12,5 т/ч.

В процессе производства контролируются потери массы при прокаливании, насыпная плотность, зерновой состав и микроструктура готового продукта. Критерием качества процесса кальцинации магнезита служат потери при прокаливании ($\Delta m_{\text{прк}}$), которые в готовом продукте должны составлять не более 3 %.

Производство высокообожженных периклазовых порошков

В шахтных печах обжигают крупнокусовой магнезит. Кусков магнезита < 40 мм допускается не более 8 %. Содержание примесей CaO и SiO_2 должно быть не более 2 %. Повышенное содержание тонких фракций магнезита и примесей резко осложняет ведение обжига в шахтных печах. Возрастает сопротивление движению газов, возможно образование зависаний шихты.

Температура обжига магнезита составляет 1600–1650 °С. Обожженный магнезит выгружают из печи с температурой 750–800 °С с периодичностью 1 ч. Производительность печи находится в пределах 5–5,1 т/ч. Топливом служит природный газ с теплопроводностью 34,5 МДж/м³ при среднем расходе газа на печь 800–850 м³/ч. Кусковой магнезит загружают в печь скиповым подъемником и выгружают ежечасно во время движения колосниковой решетки. Общее время пребывания магнезита в печи составляет 14–16 ч.

Вращающиеся печи являются более высокопроизводительными агрегатами для обжига магнезита. Для обжига применяют печи длиной от 50 до 170 м и диаметром от 3 до 5 м. Их производительность колеблется от 4,5 до 24 т/ч обожженного периклазового порошка.

Большим недостатком вращающихся печей по обжигу магнезита является значительный пылеунос, достигающий 25 %, и высокая температура отходящих газов (до 1000 °С). Отходящее тепло утилизируют в котлах-утилизаторах, а очистку газов от пыли осуществляют в газоочистных устройствах. Эффективная работа этих устройств зависит от параметров газового потока: его температуры, состава и влажности, концентрации пыли в газовом потоке и удельного электрического сопротивления пыли перед электрофильтром.

Пыль, уловленная в системе газоочистки, имеет различную степень обжига и является тонкодисперсной. Она содержит до 80 % частиц размером $< 0,06$ мм. Эта пыль называется каустической. Каустическая пыль плохо спекается, поэтому перед ее повторным обжигом рекомендуют дополнительно часть пыли измельчать в трубной мельнице, а затем брикетировать на плоских пресс-валцах с немолотым порошком. При давлении прессования на пресс-валцах, равном 80–90 Н/мм², получается брикет толщиной около 10 мм с плотностью 2,1 г/см³; после обжига во вращающейся печи плотность материала возрастает до 3,1 г/см³.

Пористость обожженного порошка колеблется от 10 (для плотных зерен) до 30 % (для пористых зерен). Критерием степени обжига магнезита является истинная плотность, которая зависит от температуры обжига. У спекшегося периклазового порошка истинная плотность составляет 3,55–3,56, а у каустического — 3,20–3,25 г/см³.

Условно всю длину вращающихся печей делят на зоны подогрева, декарбонизации, спекания и охлаждения. Например, для 170-метровой вращающейся печи длина зон соответственно составляет 50, 20 и 30 м, т.е. значительную длину составляют зоны подогрева и декарбонизации. В процессе обжига происходит значительное измельчение магнезита в результате растрескивания и механического измельчения при перемещении во вращающейся печи. Скорость движения материала в печи определяется свойствами магнезита в результате физико-химических процессов, происходящих при обжиге. Продолжительность движения магнезита зависит от колебаний зернового состава сырья и футеровки и составляет 190–220 мин для 170-метровой печи, а средняя скорость при этом — 0,85 м/мин. Удельный расход условного топлива на 1 т обожженного периклазового порошка составляет в шахтных печах 180–200 кг, а во вращающихся — 360–460 кг. В качестве топлива используют природный газ.

При всех недостатках, имеющихся у шахтных печей, они имеют и неоспоримые преимущества. В шахтных печах можно получить более высокие температуры обжига магнезита, чем во вращающихся.

Кальцинированный и каустический магнезит является полупродуктом, из которого необходимо получить периклазовый порошок плотностью не менее $3,40 \text{ г/см}^3$. Названные материалы плохо спекаются вследствие высокопористой структуры дисперсных частиц MgO , обладающих высокой удельной поверхностью.

Обожженный в печах магнезит подвергают переработке по схеме, представленной на рис. 56.

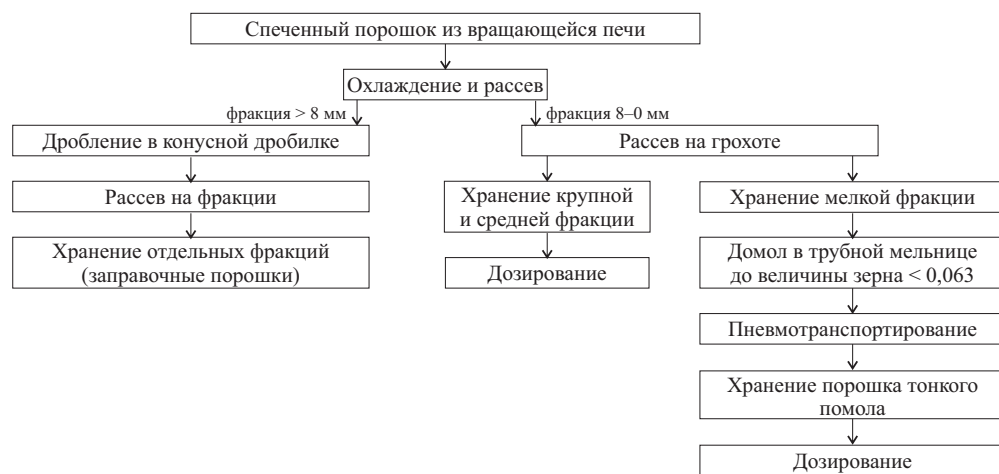


Рис. 56. Технологическая схема переработки спеченного магнезита

Порошки классифицируют по химическому и зерновому составу, чем и объясняется значительное количество марок периклазового порошка.

Производство периклазовых изделий

Спеченные и электроплавленные периклазовые порошки являются исходным материалом для получения периклазовых изделий различного назначения. По ГОСТ 4689–94 промышленностью выпускаются три марки периклазовых огнеупоров (П91, П90 и П89), применяемых для кладки высокотемпературных печей. Технические требования для марок от П89 до П91 представлены в табл. 20.

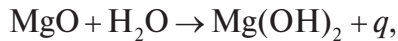
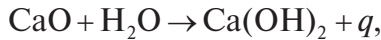
Таблица 20

Свойства периклазовых изделий

Наименование показателя	Нормы для изделий марок		
	П-91	П-90	П-89
Массовая доля оксида магния, %, не менее	91	90	89
Массовая доля оксида кальция, %, не более	3	4	4,5
Массовая доля диоксида кремния, %, не более	3	3	—
Массовая доля оксида железа, %, не более	2,5	2,5	—
Открытая пористость, %, не более	22	23	26
Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , не менее	60	50	40
Температура начала размягчения, °С, не ниже	1550	1550	1500

Наиболее плотная укладка зерен периклазового порошка получается при содержании в шихте 45–55 % крупной фракции 2–0,8 мм, 5–15 % средней фракции 0,8–0,063 мм и 30–45 % фракции < 0,063 мм. Для получения таких фракций периклазовые порошки подвергают рассеву, а для получения тонкой фракции применяют домол порошка.

Порошки отдельных фракций после увлажнения до 1–1,5 % подвергают вылеживанию. В процессе вылеживания происходит гидратация СаО и MgO:



причем зерна оксида магния гидратируются с поверхности. Образующийся Mg (ОН)₂ находится в форме геля. При вылеживании за счет выделения тепла гидратации температура в бункере постепенно повышается со скоростью до 3–3,5 °С/сут. Она не должна быть выше 40–45 °С. При более высокой температуре происходит кристаллизация геля Mg (ОН)₂, масса «перезревает», теряет пластические свойства и плохо прессуется. Продолжительность вылеживания не превышает 2–3 сут. В зимнее время для ускорения процесса вылеживания порошки подогревают.

Принципиальная технологическая схема производства периклазовых изделий приведена на рис. 57.

Смешению масс уделяют особое внимание. Сначала в смеситель загружают крупную фракцию и сразу же подают водный раствор ЛСТ плотностью 1,2 г/см³ и температурой не ниже 50–54 °С. После тща-

тельного смешения вводится тонкомолотая фракция периклаза и смешение продолжается. Общий цикл смешения составляет 5–6 мин. Конечная влажность массы находится в пределах 2–2,4 %.



Рис. 57. Технологическая схема производства периклазовых изделий

Прессование периклазовых изделий производят на различных типах гидравлических прессов при давлениях 80–100 МПа, работающих по принципу достижения принятого максимального давления. При прессовании применяют многоступенчатое приложение давления. Для каждого типа изделий устанавливают свой режим прессования в зависимости от размеров изделий, зернового состава масс, их влажности и подбирают при контрольном прессовании опытных изделий. Плотность сформованных изделий должна быть не менее $2,75 \text{ г/см}^3$.

Наиболее частые виды брака прессования — перепрессовка и отклонение в размерах — вызваны нарушением зернового состава и технологии подготовки массы. Спрессованный сырец способен выдерживать напряжения в садке, если его прочность при сжатии > 5 МПа. Особенно непрочными, склонными к осыпанию, становятся углы и ребра изделий при сосредоточении в них крупных зерен в результате расфракционирования в пресс-форме массы с недостаточной влажностью.

Спрессованные изделия автоматами-съемщиками укладываются на поддоны и затем транспортируются к садчикам-манипуляторам или непосредственно садятся на печные вагоны. Прочность на сжатие спрессованного сырца составляет $0,8\text{--}2$ Н/мм², т. е. вполне достаточна для устойчивой работы автоматических съемников и садчиков.

Сушку периклазовых огнеупоров производят в туннельных сушилках, совмещенных с печью. Температура воздуха на входе в сушилку составляет $120\text{--}150$ °С. За время сушки в течение $12\text{--}15$ ч влажность спрессованного сырца снижается до $0,6\text{--}1,0$ %. Обжиг периклазовых огнеупоров ведут в туннельных печах длиной 150 м, шириной 3 м и высотой садки до 1 м. Температура обжига изделий составляет $1600\text{--}1750$ °С. Высота садки периклазовых огнеупоров не более 1 м, что объясняется совпадением температуры начала деформации под нагрузкой $0,2$ МПа у обычных периклазовых огнеупоров с температурой их обжига при значительной кажущейся плотности изделий.

Наибольшая вероятность появления трещин наблюдается при разупрочнении сырца при 800 °С вследствие выгорания ЛСТ и разложения $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. С повышением температуры (> 1400 °С) происходит дальнейший рост трещины в длину и ширину. Обожженные изделия поступают на склад готовой продукции, где производится их сортировка.

Специальные периклазовые огнеупоры из электроплавленного периклаза, плотные периклазовые изделия, периклазовые огнеупоры на шпинельной связке и другие изготавливают с некоторыми изменениями по технологии периклазовых огнеупоров. Небольшие добавки оксидов Al_2O_3 , TiO_2 и др. в количестве до 5 %, как правило, вводят на стадии приготовления тонкомолотого периклазового порошка в трубной мельнице. Для повышения плотности изделий помол в трубной мельнице заменяют помолом в вибромельнице. Так как электроплавленный периклаз более инертен, чем спеченный, изделия из него прессуют при более высоком давлении (до 200 МПа) и обжигают при температуре ~ 1800 °С.

Теплоизоляционные огнеупорные материалы

Огнеупорные легковесные материалы применяют в самых различных отраслях промышленности, и потребность в них растет. Их применение позволяет снизить материалоемкость тепловых агрегатов, экономить энергоресурсы, реализовывать более скоростные режимы работы тепловых агрегатов. Их отличительной особенностью являются: высокая пористость, малая кажущаяся плотность, низкая теплопроводность, высокая термостойкость.

ГОСТ 28874–2004 установлена классификация огнеупорных теплоизоляционных изделий без учета их химико-минерального состава только по кажущейся плотности и классификационной температуре (температуре применения).

Действующий в России ГОСТ 5040–2015 распространяется только на шамотные, полукислые, муллитокремнеземистые, муллитовые, корундовые и дианасовые легковесные огнеупоры.

По физическому строению легковесные теплоизоляционные огнеупорные материалы делят на две группы: 1) штучная изоляция с порами, включенными в самую массу огнеупора; 2) сплошная изоляция — порошок или бетон, частицы которых окружены воздушными прослойками, создающими термический барьер на пути потока тепла.

В зависимости от характера расположения по отношению к источнику тепла легковесные теплоизоляционные материалы могут быть двух типов: 1) наружная (защищенная), выполняемая, как правило, из изоляционных материалов с относительно низкой огнеупорностью; 2) внутренняя (незащищенная), служащая в качестве огнеупорной футеровки в печи и выполняемая из огнеупорных легковесных материалов.

При температуре применения легковесные огнеупоры подразделяют на три группы: низкотемпературные (до 900 °С), среднетемпературные (900–1200 °С) и высокотемпературные (> 1200 °С). Поэтому не все теплоизоляционные материалы являются огнеупорными.

Особо выделяют группу волокнистых материалов, обладающих высокой пористостью и низкой теплопроводностью. Структура этих материалов состоит из круглых, тонких и извилистых волокон, сцепленных связкой в отдельных точках. Вследствие значительного теплового сопротивления таких контактов доля теплового потока, передающегося кондукцией по волокнам, мала.

Волокнистые материалы (асбест, шлаковата, минеральная вата, стекловолокно и большое разнообразие теплоизоляционных изделий на их основе) имеют ограниченное применение — до 800 °С. Из более высокотемпературных материалов наиболее доступны алюмосиликатные стекловолоконные материалы каолинового состава (50 % Al_2O_3 , 50 % SiO_2), которые применяют в виде каолиновой ваты огнеупорностью 1850 °С и объемной массой 170 кг/м³, а также в виде изделий на ее основе. Отечественное алюмосиликатное волокно имеет температуру применения 1100–1260 °С. Добавки оксида хрома или оксида циркония позволяют поднять температуру применения волокна до 1350–1400 °С.

Из огнеупорной алюмосиликатной ваты изготавливают рулонный материал, войлок, плиты, бумагу, картон и формованные изделия. Теплопроводность изделий при температуре 600 °С находится в пределах 0,23–0,16 Вт/(м·К). Оптимальными свойствами обладают материалы с минимальным диаметром волокон и низкой излучательной способностью.

Существует много способов формирования пористой структуры огнеупоров. Легковесные динасовые и алюмосиликатные теплоизоляционные огнеупоры в основном изготавливают двумя методами: с использованием выгорающих добавок и пенометодом. Выбор метода зависит от величины требуемой пористости и структуры огнеупора. Материалы с пористостью до 50–60 % получают методом выгорающих добавок. Наиболее высокая пористость 85–90 % достигается при использовании газовых (пенных) методов.

Производство легковесных изделий с использованием выгорающих добавок является наиболее старым методом получения пористых огнеупоров. В качестве выгорающих добавок применяют твердые горючие материалы: древесные опилки, различные виды каменных углей, продукты коксования, различные смолы, сланцы и др. Наибольшее распространение получили древесные опилки, массовая доля которых не должна превышать 25–30 %, иначе масса теряет связанность. Свойства легковесных огнеупорных материалов зависят от количества вводимых выгорающих добавок и их зернового состава. С увеличением размера частиц выгорающих добавок увеличиваются размеры пор и проницаемость материала, а прочность снижается. Легковесные алюмосиликатные огнеупоры, изготавливаемые с использованием выгорающих добавок, можно производить тремя методами: из пластичных и полусухих масс и шликерным литьем.

При пластическом методе производства шихту смешивают сначала в смесительном бегуне, а затем направляют в ленточный пресс. Рекомендуется вылеживание масс в течение 1–2 сут с повторным пропуском массы через ленточный пресс. При полусухом методе массы смешивают в смесительных бегунах, а при увлажнении массы водой в нее предварительно рекомендуется ввести 1 мас. % ЛСТ.

Высокая влажность сформованного сырца пластическим и шликерным методами требует замедленного режима сушки изделий по специальному графику, не допускающему появления брака. Влажность полуфабриката после сушки составляет 0,8–2 %. Алумосиликатные легковесные огнеупоры обжигают в туннельных печах совместно с шамотными огнеупорами.

Производство легковесных изделий пенным способом позволяет получать материал с пористостью до 80–85 %. Сущность способа заключается в смешении суспензии огнеупорного материала с пеной. Получение стойкой и прочной пены является одной из главных задач этой технологии.

Пена — это ячеисто-пленочная структура, образованная множеством пузырьков газа, разделенных тонкими пленками и объединенных в общий каркас. К пене предъявляется ряд требований, например устойчивость и несущая способность. Несущая способность пены определяется количеством огнеупорного тонкодисперсного порошка, способного оставаться на поверхности слоя пены без его разрушения. Если прочность и устойчивость пены недостаточны, происходит ее разрушение.

Для получения пены используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), понижающие поверхностное натяжение воды. В качестве ПАВ используют канифольное мыло, абиетат натрия и другие вещества, вводимые в количестве 0,5–1 %. Получают пену в непрерывно действующих пеновзбивателях — корытообразной емкости, в которой на валу вращается сетка. Для предотвращения разрушения пены и повышения устойчивости при ее получении вводят (0,5–1 %) стабилизаторы — столярный клей, алюмокалиевые квасцы, желатин, мочевиноформальдегидную смолу и др. Правильно приготовленная пена имеет кажущуюся плотность 0,04–0,06 г/см³.

Глину и шамот вводят в пену в виде шликера. Глины берут 10–15 %, шамота — 85–90 %, измельченные до размера зерен не крупнее 0,5 мм. Мелкий зерновой состав позволяет получать более устойчивый шли-

кер, не разрушающий пену. Пену и шликер смешивают в двухвальном смесителе в течение 20 мин. Соотношение пены и шликера определяет кажущуюся плотность получаемого изделия. Для получения легковесного огнеупора с кажущейся плотностью не более $0,8 \text{ г/см}^3$ на одну часть шликера берут 0,8–1,5 части пены. Готовую пеномассу с влажностью 40–45 % разливают в формы с отъемным дном. Залитую форму выравнивают и отправляют на сушку и обжиг.

Огнеупорная вата и изделия на ее основе

Сырьем служат обогащенные огнеупорные глины и каолины, предварительно обожженные на шамот, измельченные до размера частиц менее 3 мм, или смеси каолинового и высокоглиноземистого состава (с применением глинозема, кварцевого песка). Модифицирующие добавки применяют в тонкоизмельченном виде. Шихту плавят в пяти-электродной руднотермической печи производительностью 1–1,5 тыс. т/год. Дуговые печи имеют две зоны: зона плавления, в которой установлено три электрода, обеспечивающих температуру 2000–2200 °С, зона выработки с двумя электродами, в которой происходит гомогенизация расплава. Струя расплава с температурой 1860–1960 °С, вытекая из печи, расщепляется в волокнообразующем устройстве («сопло Лавяля») на отдельные штапельные волокна струей острого перегретого пара с температурой 180–190 °С под давлением 637–735 кПа и увлекается этой струей в камеру волокнообразования. Технологическая схема производства каолиновой ваты представлена на рис. 58.

Для улучшения структуры волокна, гладкости поверхности стеклонитей в перегретый пар вводят ПАВ (эмульсол). В волокнообразующем устройстве пар выходит со сверхзвуковой скоростью (600–700 м/с), что создает резкий шум (110–120 дБ при допустимой норме 80 дБ). После волокнообразующего устройства расплав совместно с паром с большой скоростью (300 м/с) поступает в диффузор камеры волокноосаждения с сетчатым конвейером. В камере осаждения скорость струи резко уменьшается, волокна осаждаются на движущийся сетчатый конвейер, который является днищем камеры. Осаждению способствует отсос воздуха сквозь сетку конвейера. Регулирование скорости конвейера позволяет получать слой ваты различной толщины.

Штапельные алюмосиликатные волокна получают также центробежным методом. Для получения длинных волокон этим методом применяют центрифуги, состоящие из нескольких (двух, трех, четырех)

вращающихся валков, центробежная сила вращения которых превращает струю расплава в тонкие волокна.

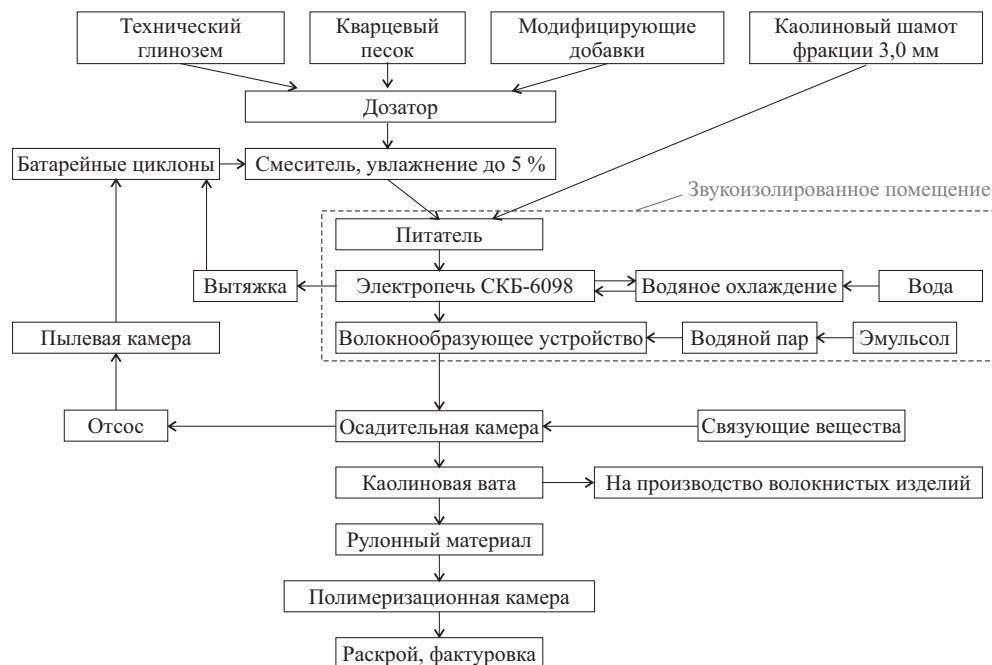


Рис. 58. Технологическая схема производства каолиновой ваты

На основе волокнистых материалов можно производить следующие материалы:

- *каолиновая вата* — выходящий из камеры осаждения пухлый слой, состоящий из массы слабоориентированных волокон с нераспущенными частицами (корольками);
- *рулонный материал* — уплотненный валками материал до заданной кажущейся плотности с обрезанными краями. Может быть сухим или увлажненным. Легко принимает форму футеровки печи и твердеет при увлажнении термореактивным органическим полимером и последующем нагреве;
- *маты* — гибкий мягкий ковер неуплотненной ваты, покрытый бумагой или полотном тканного материала (с одной или с двух сторон), прошитый кварцевыми нитками. При получении волокнистых материалов методом центрифугирования прошивка матов осуществляется непосредственно длинными волокнами с применением специальных иголок-шипов.

Производство изделий из волокон

В зависимости от вида и назначения изделий в промышленности применяют следующие способы: а) диспергирование связующего в камере волокноосаждения; б) пролив ковра из ваты с последующим отжимом и вакуумированием; в) механическое перемешивание гидро-масс в смесителях; г) просасывание паров связующего через ковер ваты. Из каолиновой ваты изготавливают различные изделия, из числа которых наибольшее применение получили плиты, производство которых осуществляют гидроспособом (рис. 59).

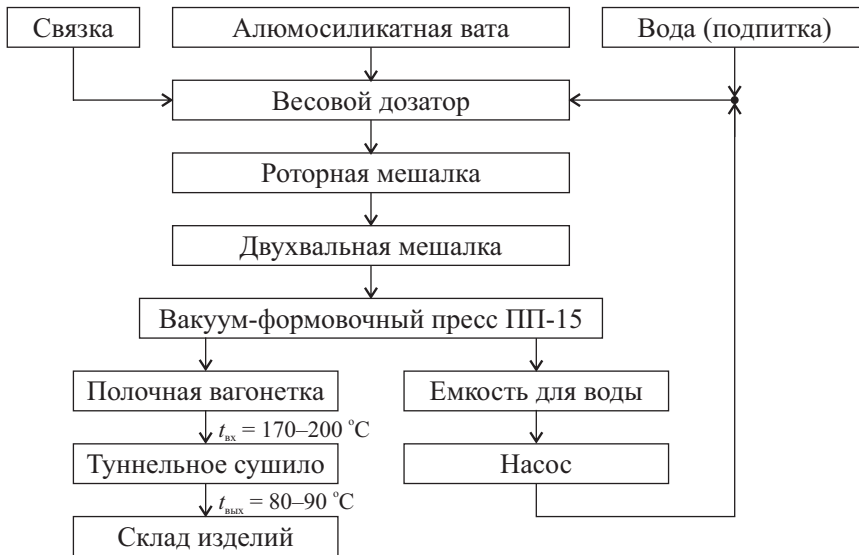


Рис. 59. Схема производства плит гидроспособом

Формуют изделия путем обезвоживания массы вакуумированием через отверстия в сетчатом поддоне с одновременной подпрессовкой под давлением 0,3–0,4 МПа. После формования изделия выталкиваются из пресс-формы на уровень верхней кромки стола, снимаются вакуум-присоской, укладываются на сушильные поддоны, предварительно смазанные минеральным маслом. Вагонетки с поддонами направляются на термообработку в туннельные печи.

Кажущаяся плотность изделий на органическом связующем находится в пределах 0,28–0,32 г/см³. Картон и бумагу получают также гидроспособом, регулируя толщину заготовки в пресс-форме.

4.6. Вопросы для самоконтроля

1. Приведите классификацию керамических материалов по применению, по составу.
2. Назовите основные сырьевые материалы для производства керамики.
3. Назовите способы получения керамических масс.
4. Как минералогический состав глин влияет на их свойства?
5. Что такое каолинит?
6. Что такое монтмориллонит?
7. Чем отличается каолин от глины?
8. Что такое плавни?
9. Что такое отошители?
10. Какой размер имеют глинистые частицы?
11. Как определить гранулометрический состав глин?
12. Что показывает число пластичности?
13. Что такое огнеупорность? Как ее определить?
14. Что такое интервал спекания?
15. Что такое электролиты? Для чего их применяют в производстве керамики?
16. Какие минералы образуются при обжиге глин?
17. От чего зависит способность глин связывать непластичные материалы?
18. Сформулируйте отличительные признаки фарфора и фаянса.
19. Как влияют водопоглощение и пористость на другие свойства керамических изделий?
20. Опишите кратко технологический процесс производства керамического строительного кирпича.
21. Для чего при пластическом способе формования используют вакуум-прессы?
22. Перечислите преимущества и недостатки производства керамического кирпича полусухим и пластическим способом.
23. Что такое формула Зегера?
24. Каким способом формуют фарфоровые изделия?
25. Перечислите основные виды керамической плитки. В чем их отличие?
26. Зачем при обжиге керамических изделий иногда используют двойной обжиг?

27. Что такое фритта?
28. Чем отличается ангоб от глазури?
29. Какие тепловые агрегаты используют для сушки и обжига керамических полуфабрикатов?
30. Какие сырьевые материалы используют для получения глазури? Как они влияют на температуру и скорость стеклообразования?
31. Какие требования применяют к материалам, используемым в качестве огнеупоров?
32. Охарактеризуйте огнеупоры по их составу, назовите основные группы.
33. Как определить термостойкость огнеупоров?
34. Чем отличается истинная пористость и открытая пористость?
35. Для чего у огнеупоров определяют температуру деформации под нагрузкой и каким способом?
36. Что такое динас?
37. Что служит сырьем для производства динасовых огнеупоров?
38. Назовите основные минералы динасового огнеупора.
39. Для чего при производстве динасовых огнеупоров применяют мойку сырьевых материалов?
40. Из чего состоят минерализаторы при производстве динасовых огнеупоров?
41. Что такое ЛСТ и зачем его применяют?
42. Из чего производят алюмосиликатные огнеупоры?
43. Что такое шамот?
44. Зачем при производстве шамотных огнеупоров в состав массы вводят шамот?
45. Что такое магнезит?
46. Что такое периклаз?
47. Зачем организуют предварительный обжиг магнезита?
48. Зачем осуществляют вылеживание периклазовых порошков перед формованием?
49. Чем отличается каолиновая вата от минеральной?
50. Из чего можно производить каолиновую вату?
51. Для чего применяют каолиновую вату?
52. Перечислите основные методы получения легковесных огнеупоров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Августиник, А. И. Керамика. — 2-е изд., перераб. и доп. / А. И. Августиник. — Ленинград : Стройиздат (Ленингр. отделение), 1975. — 592 с.
2. Бобкова, Н. М. Общая технология силикатов / Н. М. Бобкова, Е. М. Дятлова, Т. С. Куницкая. — Минск : Высшая школа, 1987. — 288 с.
3. Власова, С. Г. Основы химической технологии стекла : учебное пособие. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. — 108 с. — ISBN 978-5-7996-0930-6.
4. Гулоян, Ю. А. Технология стекла и стеклоизделий / Ю. А. Гулоян. — 3-е изд., перераб. и доп. — Владимир : Транзит-ИКС, 2015. — 710 с. — ISBN 978-5-8311-0891-0.
5. Гулоян, Ю. А. Физико-химические основы технологии стекла / Ю. А. Гулоян. — Владимир : Транзит-Икс, 2008. — 736 с. — ISBN 978-5-8311-0383-0.
6. Дятлова, Е. М. Химическая технология керамики и огнеупоров / Е. М. Дятлова, Ю. А. Климош. — В 2 ч. Ч. 1. — Минск : БГТУ, 2014. — 224 с. — URL: <https://elib.belstu.by/handle/123456789/14069> (дата обращения: 20.09.2019).
7. Земляной, К. Г. Служба огнеупоров / К. Г. Земляной. — Екатеринбург : УрФУ, 2018. — 172 с. — ISBN 978-5-7996-2398-2.
8. Иванова, А. В. Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учебно-методическое пособие / А. В. Иванова, Н. А. Михайлова. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. — 85 с. — ISBN 978-5-7996-0910-8.
9. Казьмина, О. В. Химическая технология стекла и ситаллов : учебное пособие / О. В. Казьмина, Э. Н. Беломестнова, А. А. Дитц. — Томск: ТПУ, 2012. — 184 с. — ISBN 978-5-98298-989-5.

10. Кайнарский, И. С. Процессы технологии огнеупоров / И. С. Кайнарский. — Москва : Металлургия, 1969. — 352 с.
11. Калашников, В. И. Вяжущие вещества : учебное пособие / В. И. Калашников, М. О. Коровкин, Н. А. Ерошкина. — Пенза : ПГУАС, 2015. — 96 с.
12. Канаев, В. К. Новая технология строительной керамики / В. К. Канаев. — Москва : Стройиздат, 1990. — 263 с. — ISBN 5-274-00464-4.
13. Капустин, Ф. Л. Химия минеральных вяжущих материалов : учебное пособие / Ф. Л. Капустин, И. С. Семериков. — Екатеринбург: УрФУ, 2013. — 124 с. — ISBN: 978-5-321-02270-2.
14. Кашеев, И. Д. Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кашеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — Москва : Интермет Инжиниринг, 2007. — 746, [1] с. — ISBN 978-5-89594-146-1.
15. Классен, В. К. Технология и оптимизация производства цемента: краткий курс лекций : учеб. пособие / В. К. Классен. — Белгород : Изд-во БГТУ, 2012. — 308 с. — ISBN 978-5-361-00167-5.
16. Колбасов, В. М. Технология вяжущих материалов / В. М. Колбасов, И. И. Леонов, Л. М. Сулименко. — Москва : Стройиздат, 1987. — 432 с.
17. Корнилов, А. В. Силикатные материалы строительного назначения из нерудного сырья: монография / А. В. Корнилов, Т. З. Лыгина, А. И. Хацринов. — Казань : Изд-во КНИТУ, 2016. — 128 с. — ISBN 978-5-7882-1825-0.
18. Коузов, П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П. А. Коузов. — Изд-е. 2-е, испр. — Ленинград : Химия, 1974. — 280 с.
19. Лемешев, В. Г. Химическая технология керамики и огнеупоров: учебное пособие / В. Г. Лемешев, Д. О. Лемешев. — Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. — 124 с. — ISBN 978-5-7237-1374-1.
20. Минько, Н. И. Электрическая варка стекла / Н. И. Минько, В. С. Бессмертный, В. В. Калатози. — Белгород : Изд-во БГТУ, 2016. — 316 с. — ISBN 978-5-361-00369-3.
21. Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие для вузов / А. П. Зубехин, С. П. Голованова, Е. А. Яценко [и др.] ; [Под ред. А. П. Зубехина]. — Москва : КАРТЕК, 2010. — 308 с. — ISBN: 5-88998-098-X.

22. Протасова, Л. Г. Сырьевые материалы для стекольной промышленности : учебное пособие / Л. Г. Протасова. — Екатеринбург : УГТУ, 2000. — 50 с. — ISBN 5-230-17135-9.
23. Семериков, И. С. Основы технологии художественной керамики : учебное пособие / И. С. Семериков, Н. А. Михайлова. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. — 264 с. — ISBN 5-324-00898-1.
24. Семериков, И. С. Технология строительных керамических материалов / И. С. Семериков, Н. А. Михайлова, Н. Н. Башкатов. — Екатеринбург : УрФУ, 2008. — 256 с. — ISBN 978-5-321-01415-8.
25. Смаль, Д. В. Процессы и аппараты химической технологии : учебное пособие / Д. В. Смаль, А. В. Черкасов, Ю. М. Осипов. — Белгород : Изд-во БГТУ, 2016. — Ч. 1. — 77 с.
26. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов, И. Д. Кашеев. — Москва : Металлургия, 1996. — 608 с.
27. Стрелов, К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кашеев, П. С. Мамыкин. — Москва : Металлургия, 1988. — 528 с.
28. Сулименко, Л. М. Общая технология силикатов / Л. М. Сулименко. — Москва : Инфра-М, 2004. — 336 с. — ISBN 5-16-002109-4.
29. Сулименко, Л. М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе / Л. М. Сулименко. — Москва : Высшая школа, 2005. — 334 с. — ISBN 5-06-004892-6.
30. Таганцев, Д. К. Стеклообразные материалы : учебное пособие / Д. К. Таганцев. — Санкт-Петербург : СПбГПУ, 2010. — 203 с. — ISBN 978-5-7422-3238-4.
31. Таймасов, Б. Т. Химическая технология вяжущих материалов: учебник / Б. Т. Таймасов, В. К. Классен. — 2-е изд., доп. — Белгород : Изд-во БГТУ, 2017. — 448 с. — ISBN 978-5-361-00521-5.
32. Толкачев, В. Я. Технология качественной экструзии изделий из глин / В. Я. Толкачев. — Красноярск : Компьютерные технологии, 2009. — 220 с.
33. Толкачева, А. С. Общие вопросы технологии тонкой керамики: учебное пособие / А. С. Толкачева, И. А. Павлова. — Екатеринбург : УрФУ, 2018. — 184 с. — ISBN 978-5-7996-2393-7.

34. Химическая технология керамики / [Под ред. И. Я. Гузмана]. — Москва : ООО РИФ Стройматериалы, 2012. — 496 с. — ISBN 978-5-94026-01966.
35. Химическая технология стекла и ситаллов/[Под ред. Н. М. Павлушкина]. — Москва: Стройиздат, 1983. — 432 с.
36. Энциклопедия неорганических материалов: в 2 т. / [Под ред. И. М. Федорченко]. — Киев : Главная редакция Украинской Советской энциклопедии, 1977. — 1 т. — 839 с.
37. Guggenheim, S. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees / S. Guggenheim, R. T. Martin // Clay Minerals. 1995. — P. 257–259.
38. Guggenheim, S. Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2001 : Order, disorder and crystallinity in phyllosilicates and the use of the 'Crystallinity Index' / S. Guggenheim, D. C. Bain, F. Bergaya [et al.] // Clay Minerals. 2002. — № 37. — P. 389–393.
39. Moore, D. M. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals / D. Moore, R. C. Reynolds — 2nd ed. — New York : Oxford University Press, 1989. — 332 p.

Учебное издание

**Павлова Ирина Аркадьевна
Земляной Кирилл Геннадьевич
Фарафонтова Елена Павловна**

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Редактор О. В. Климова
Верстка Е. В. Ровнушкиной**

Подписано в печать 08.06.2020. Формат 70×100 1/16.
Бумага писчая. Цифровая печать. Усл. печ. л. 15,5.
Уч.-изд. л. 9,2. Тираж 40 экз. Заказ 98.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: 8 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: 8 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>



ПАВЛОВА Ирина Аркадьевна

Кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров УрФУ. Ведущий преподаватель дисциплины «Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». Научные интересы связаны с технологией производства изделий тонкой и строительной керамики. Автор более 70 научных трудов.



ЗЕМЛЯНОЙ Кирилл Геннадьевич

Кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров УрФУ. Руководитель образовательной программы «Технология высокотемпературных неметаллических конструкционных и функциональных изделий и наноматериалов». Научные интересы связаны с технологией производства и применения огнеупорных и теплоизоляционных материалов и изделий. Автор более 150 работ, имеет 11 патентов на изобретение. Член редколлегии журнала «Новые огнеупоры».



ФАРАФОНТОВА Елена Павловна

Кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла УрФУ. Область научных интересов — физико-химические основы производства и применения стеклообразных материалов и изделий. Автор более 80 научных трудов.

